



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/03.16.13.32-TDI

MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE DIAMANTE POROSO DOPADO COM BORO DEPOSITADO SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO

Romario Araújo Pinheiro

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 24 de fevereiro de 2016.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3LBP5QE>>

INPE
São José dos Campos
2016

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):

Presidente:

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Membros:

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/03.16.13.32-TDI

MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE DIAMANTE POROSO DOPADO COM BORO DEPOSITADO SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO

Romario Araújo Pinheiro

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 24 de fevereiro de 2016.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3LBP5QE>>

INPE
São José dos Campos
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Pinheiro, Romário Araújo.

P655m Métodos de obtenção de diamante poroso dopado com boro depositado sobre nanotubos de carbono / Romario Araújo Pinheiro. – São José dos Campos : INPE, 2016.
xx + 85 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/03.16.13.32-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2016.

Orientador : Dr. Evaldo José Corat.

1. Diamante poroso dopado com boro. 2. Nanotubos de carbono. 3. Área superficial. 4. Eletroquímica. 5. Nanocompósito. I.Título.

CDU 679.826:661.65



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

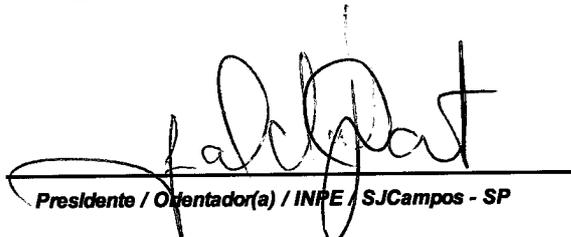
This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Romario Araújo Pinheiro**

Título: " MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE DIAMANTE POROSO DOPADO COM BORO DEPOSITADO SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO".

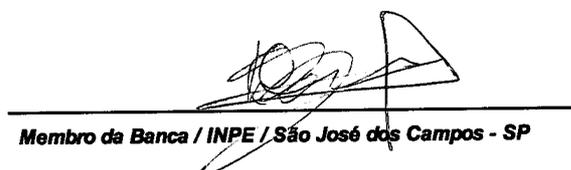
Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Mestre** em **ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

Dr. Evaldo José Corat



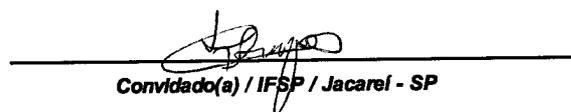
Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dra. Divani Barbosa Gavinier



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Raonei Alves Campos



Convidado(a) / IFSP / Jacareí - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 24 de Fevereiro de 2016

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade”.

Albert Einstein

A meus pais Antônio e Meiry e a meus queridos irmãos Mauriy, Meiriane e Maryane.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a meus pais Antônio e Meiry e meus irmãos Maury, Meiriane e Maryane pelo apoio, constante incentivo e pelas sabias palavras que me ajudaram a superar os momentos de adversidade.

Ao Dr. Evaldo José Corat pela oportunidade, confiança, orientação segura e pelos ensinamentos que me proporcionaram um valioso crescimento profissional.

Ao Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi por todas as discussões sobre o desenvolvimento do trabalho, colaboração e sua amizade.

Aos professores Jefferson Suela, Joaquim Gomes Pinto e Edinei Canuto Paiva pelo apoio crucial no início dessa jornada.

Ao casal de amigos ao qual tenho profunda admiração, Pedro Ivo e Maria de Lourdes, por todo o apoio e amizade.

Aos amigos e colegas de trabalho do LAS por toda a ajuda no trabalho, pela cumplicidade, amizade sincera e comprometida.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, juntamente com o grupo DIMARE, por ter me proporcionado as condições para que o trabalho pudesse ser realizado;

Ao CNPq e à FAPESP, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Os filmes de diamante dopado com boro apresentam excelentes propriedades eletroquímicas, que os tornam atrativos para várias aplicações. O nanocompósito de diamante depositado sobre nanotubos de carbono surgiu como uma alternativa para obter filmes de diamante de maior área superficial. Os nanotubos de carbono foram crescidos através da técnica de deposição química a partir da fase de vapor em um reator tubular. O crescimento de diamante foi realizado em reator de filamento quente, usando uma mistura dos gases metano/hidrogênio. Para realizar a dopagem utilizou-se um fluxo parcial de hidrogênio, para borbulhar e arrastar o vapor da solução contendo o dopante para dentro da câmara. As amostras foram preparadas em duas etapas, a pré-semeadura e a semeadura. A etapa de pré-semeadura consiste na funcionalização das amostras e foi realizada de duas maneiras: via plasma de oxigênio ou empregando-se uma solução aquosa de polímero catiônico Poli (cloreto de dialildimetilamônio). A semeadura foi realizada a partir de sementes de nanodiamante, as quais foram dispersas em duas soluções aquosas distintas, uma contendo o polímero aniônico poli estirenosulfonato de sódio e outra com o sal KCl. Em ambos os casos as sementes de nanodiamante foram depositadas sobre os nanotubos através de processamento camada por camada, por atração eletrostática. Os compósitos foram caracterizados através de espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de varredura, Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X. As imagens obtidas por microscopia mostraram que a estrutura dos nanotubos foi preservada nas amostras obtidas pela funcionalização via plasma de oxigênio e posterior semeadura com solução contendo o sal KCl. Foram obtidas capacitâncias até 3000 vezes maiores para os eletrodos porosos, em relação aos planares.

Palavras-chave: Diamante poroso dopado com boro. Nanotubos de carbono. Área superficial. Eletroquímica. Nanocompósito.

METHODS TO GROW POROUS DIAMOND FILM DOPED WITH BORON AND NITROGEN BY DEPOSITION ON CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

Boron-doped diamond presents excellent electrochemical properties, making then attractive for many electrochemical applications. The nanocomposite of diamond deposited on carbon nanotubes emerged as an alternative to obtain porous diamond films. The carbon nanotubes were grown by deposition via Chemical Vapor Deposition in a tubular reactor. Diamond growth method was Hot Filament Chemical Vapor Deposition using a methane/hydrogen gas mixture. For doping, it was used a partial hydrogen flow bubbled in a closed vessel containing boron oxide dissolved in methanol. The films were obtained by depositing a diamond thin layer on carbon nanotubes. The samples were prepared in two stages, a pre-seeding and a seeding process. The pre-seed stage consists of samples functionalization. It the was performed in two ways: via oxygen plasma or by immersion an aqueous solution of cationic polymer Poly (diallyldimethylammonium chloride). The seeding was performed from nanodiamond seeds, which were dispersed in two different aqueous solutions, one containing anionic polymer poly sodium styrene sulfonate and another with KCl salt. In both cases the nanodiamond seeds were deposited by electrostatic self-assembling. The composites were characterized through Raman spectroscopy, Scanning Electron Microscopy and Scanning Electron Microscopy with Field Emission Gun. The microscopy images showed that the structure of the carbon nanotubes was preserved in samples obtained by functionalization via oxygen plasma and seeding solution containing KCl. We have obtained capacitances 3000 times greater for the porous electrodes compared with the planar ones.

Keywords: Porous boron-doped diamond. Carbon nanotubes. Surface area. Electrochemistry. Nanocomposite.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 3.1.1: Formas alotrópicas do carbono.	5
Figura 3.1.2: Formação de nanotubos de carbono a partir de folhas de grafeno.	6
Figura 3.1.3: Vetor quiral.....	7
Figura 3.2.1: Esquema de reator usado para a produção de nanotubos de carbono por descarga em arco elétrico.	9
Figura 3.2.2: Esquema de reator usado para a produção de nanotubos através da técnica de ablação a laser.....	10
Figura 3.2.3: Modelo de crescimento via raiz e via ponta.	14
Figura 3.3.1: Folha com propriedades hidrofóbicas e de auto-limpeza.	15
Figura 3.4.1: Esquema da câmara usada para síntese de nanodiamante por explosão.	19
Figura 3.5.1: Esquema geral do crescimento de diamante pelo método CVD.	22
Figura 3.6.1: Diagrama de bandas de valência e de condução do diamante, com e sem dopagem.....	25
Figura 4.1.1: Fluxograma experimental.....	29
Figura 4.1.2: Reator tubular.....	31
Figura 4.2.1: Reator PECVD	33
Figura 4.4.1: Esquema do reator HFCVD usado no Crescimento de BDD.	36
Figura 4.4.2: imagem do interior da câmara do reator HFCVD.	37
Figura 4.5.4.1:Esquema de montagem do eletrodo de BDD.....	40
Figura 5.1.1: Imagem de MEV dos nanotubos de carbono	41
Figura 5.1.2: Imagens de MEV dos nanotubos após contato com água.	43
Figura 5.1.3: Nanotubos de carbono tipo espaguete ramificados.	44
Figura 5.1.4: Amostra semeada através método I.....	46
Figura 5.1.5: Amostra semeada através do método II.....	47
Figura 5.1.6: Amostra do Grupo III	48
Figura 5.1.7: Amostras obtidas pelo método I.....	50

Figura 5.1.8: Resíduos de polímero sob o filme de BDD-CNTs	52
Figura 5.1.9: Amostras obtidas pelo método II.	54
Figura 5.1.10: Amostra obtida através do método III.....	57
Figura 5.1.11: Influência da quantidade de ferro presente na amostra sobre as características do filme de BDD poroso.	59
Figura 5.1.12: Espectros de EDS	60
Figura 5.1.13: Amostras obtidas através do método III após diluição da solução de semeadura em 100 vezes.	61
Figura 5.1.14: Estrutura do BDD/CNT em micro-escala.....	64
Figura 5.2.1: Espectro de espalhamento Raman das amostras de CNTs.....	65
Figura 5.2.2: Espectro Raman de BDD.	66
Figura 5.2.3: Deconvolução da banda em 500 cm^{-1}	67
Figura 5.3.1: Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de BDD poroso e BDD flat em KCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$	69
Figura 5.3.2: Voltamogramas cíclicos contendo dopamina ($1,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato pH= 7 (sem desconto de branco).....	70
Figura 5.3.3: Gráficos de Nyquist obtidos para os diferentes eletrodos de impedância imaginária vs. impedância real para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e solução de KCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$	71
Figura 5.3.4: Capacitância vs tempo de deposição de BDD sobre CNTs.	72

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BDD	Boron Doped Diamond
BEN	Bias Enhanced Nucleation
CMS	Ciência dos Materiais e Sensores
CNT	Carbon nanotubes
CVD	Chemical Vapour Deposition
DC	Direct Current
DIMARE	Diamante e Materiais Relacionados
D.I.	Deionizada
DLC	Diamond-Like Carbon
DOP	Dopamina
EDS	Energy Dispersive X-ray
ESA	Electrostatic Self-Assembly
ETE	Engenharia e Tecnologia Espacial
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapour Deposition
HPHT	High Pressure High Temperature
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LABBES	Laboratório de Analítica, Bioanalítica, Biossensores, Eletroanalítica
LAS	Laboratório Associado de Materiais e Sensores
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotubes
MWCVD	Microwave Chemical Vapor Deposition
MWNT	Multi-Walled Nanotubes
MPCVD	Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão por Efeito de Campo
ND	Nanodiamante
PAR	Paracetamol
PDDA	Poly diallyldimethylammonium chloride
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
PSS	Poly Sodium Styrenesulfonate
Sccm	Standard Cubic Centimeters per Minute
SWCNT	Single-Wall Carbon Nanotubes
SWNT	Single-Wall Nanotubes
TNT	Trinitrotolueno
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1	INTRODUÇÃO..... 1
2	OBJETIVOS..... 3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
3.1.	Nanotubos de carbono..... 5
3.2.	Síntese de nanotubos de carbono 8
3.3.	Funcionalização dos nanotubos de carbono..... 15
3.4.	Mecanismo de semeadura e dispersão de sementes de nanodiamante . 17
3.5.	Diamante CVD 21
3.6.	Dopagem tipo-p 23
4	MATERIAIS, MÉTODOS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 29
4.1.	Crescimento dos nanotubos de carbono 29
4.2.	Funcionalização dos nanotubos..... 31
4.3.	Semeadura com nanopartículas de diamante sobre os CNTs 33
4.4.	Crescimento e dopagem de diamante pelo método CVD 35
4.5.	Técnicas de caracterização 38
4.5.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão por Efeito de Campo (MEV-FEG)..... 38
4.5.2.	Espectroscopia de Espalhamento Raman 38
4.5.3.	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X..... 38
4.5.4.	Análises eletroquímicas 39
4.5.4.1.	Avaliação e aplicação dos filmes de BDD poroso 40
4.5.4.2.	Equipamentos usados nas análises eletroquímicas..... 40
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 41
5.1.	Análises morfológicas 41
5.2.	Análises por espectroscopia Raman..... 64
5.3.	Análises eletroquímicas 68
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS 75

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
APÊNDICE A: PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS.....	85

1 INTRODUÇÃO

Essa dissertação é parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre no curso de pós-graduação de Engenharia e Tecnologias Espaciais/Ciência dos Materiais e Sensores – ETE/CMS. A parte experimental desse trabalho foi desenvolvida no Laboratório Associado de Materiais e Sensores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS-INPE). As atividades experimentais e de caracterização foram desenvolvidas junto ao grupo de Diamante e Materiais Relacionados (DIMARE). Este grupo é reconhecido por sua experiência em trabalhos relacionados à deposição e ao estudo de diamante, DLC (Diamond-Like Carbon) e nanotubos de carbono e suas possíveis aplicações.

Os filmes de diamante poroso dopado com boro constituem uma nova classe de materiais compósitos de carbono e possuem relevante potencial devido as suas interessantes propriedades eletroquímicas. Este material combina a excelente condutividade e o rápido transporte de elétrons dos eletrodos de nanotubos de carbono com a estabilidade física e química dos filmes de diamante dopado com boro. Este nanocompósito tem se mostrado promissor para aplicações em eletroquímica (1), emissão de elétrons (2) e em interfaces neurais (3). A obtenção deste nanocompósito, através da deposição do diamante sobre nanotubos de carbono, surgiu como uma possibilidade de criar eletrodos com menor impedância, maior capacitância de dupla camada e contatos elétricos menos resistivos, assim como maior área superficial (1) (4), quando comparado aos eletrodos planares deste material (3). Devido à diversidade de aplicações deste material, o estudo de métodos de obtenção que busquem aperfeiçoar seu desempenho e sensibilidade tem grande relevância para o meio científico.

Tendo completado as considerações introdutórias, faz-se a seguir uma breve descrição da estrutura e do conteúdo dessa dissertação.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica referente aos nanotubos de carbono e ao diamante dopado com boro, destacando os processos de produção e as características principais de cada material. São apresentadas ainda as possíveis modificações estruturais e superficiais que cada material pode sofrer. Neste capítulo, justificam-se as vantagens do uso dos nanotubos de carbono como substrato para o crescimento de diamante.

No capítulo 3 são descritos os processos experimentais e os métodos utilizados para a obtenção do nanocompósito. São descritos os materiais e a instrumentação necessária para a realização deste trabalho. Além disso, é feita uma breve descrição das técnicas utilizadas para as caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas, assim como dos equipamentos utilizados para realizar cada uma dessas análises.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões provenientes das caracterizações dos nanotubos de carbono e dos filmes de diamante poroso dopado com boro, em cada etapa de obtenção do material. São discutidos os passos da evolução do trabalho e as abordagens necessárias para chegar ao resultado final. Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões e propostas para trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento um método de obtenção de filmes de diamante poroso dopado com boro em que o compósito final apresente morfologia próxima à dos nanotubos.

Dentro desse objetivo estudou-se:

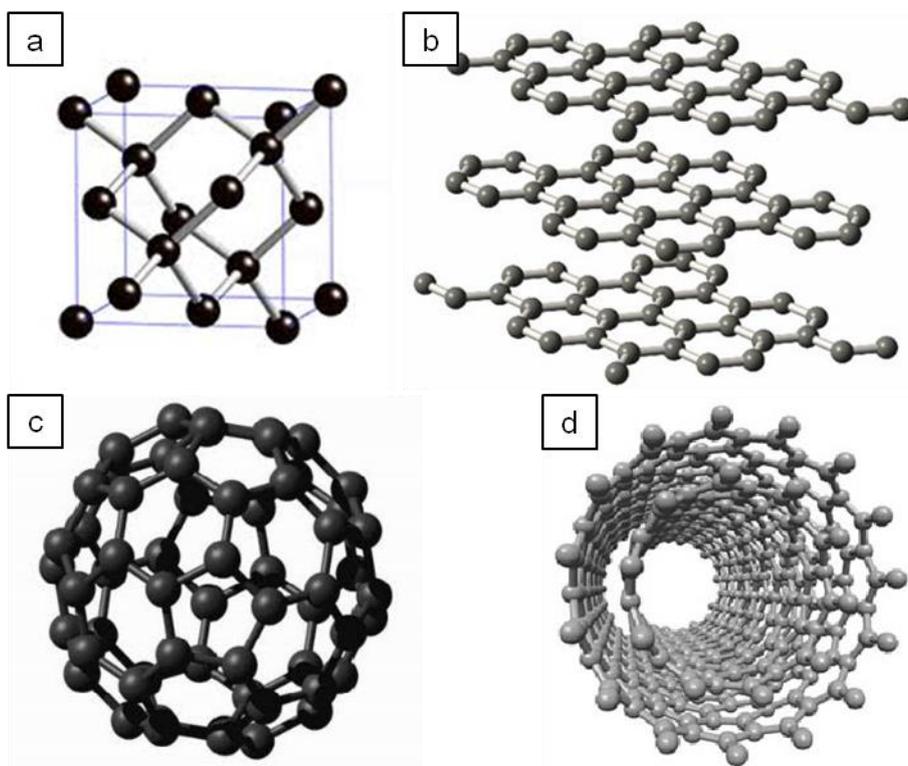
- ✓ Obter filmes de diamante dopado com boro de alta porosidade, para adquirir área superficial elevada.
- ✓ Estabelecer os parâmetros de crescimento de nanotubos de carbono em que se obtém a melhor morfologia para o nanocompósito.
- ✓ Estudar métodos de modificação de superfície dos nanotubos de carbono em que a funcionalização ocorre de maneira uniforme e individual nos nanotubos.
- ✓ Entender os mecanismos de dispersão de nanopartículas, estabelecendo uma metodologia em que a deposição de camadas finas de sementes de diamante sobre os nanotubos preserve ao máximo a nanoestrutura do substrato.
- ✓ Obter filmes de diamante de baixa espessura sobre os nanotubos, garantindo ao nanocompósito as propriedades intermediárias entre os dois materiais usados.
- ✓ Testar o material como eletrodo de trabalho e avaliar possíveis aplicações eletroquímicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nanotubos de carbono

O carbono é um elemento notável devido à diversidade de materiais que apresentam arranjo atômico consequente de suas hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 . Na Fig. 3.1.1 são mostrados exemplos de algumas das formas alotrópicas do carbono.

Figura 3.1.1: Formas alotrópicas do carbono.



Formas alotrópicas do carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) fulereno e (d) nanotubo de carbono.

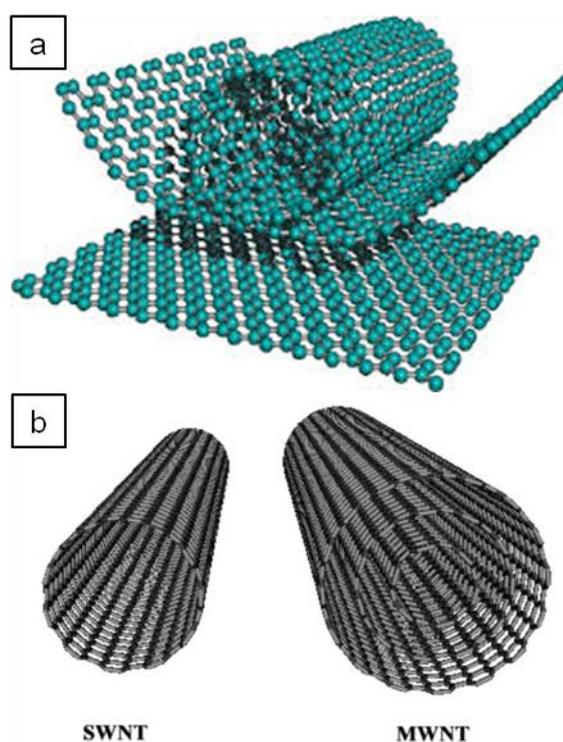
Fonte: Adaptado de (5).

Estas estruturas são conhecidas como formas alotrópicas e podem ser desde materiais amorfos, como o DLC (*Diamond-Like Carbon*) até aqueles com elevado grau de cristalinidade, como os monocristais de diamante (6).

Cada forma alotrópica apresenta suas características de formação estrutural e química específica, configurando propriedades distintas entre si (7).

Os nanotubos de carbono (*Carbon nanotubes-CNTs*) foram observados pela primeira vez por Sumio Iijima, no início da década de 90, em amostras obtidas por Kroto e colaboradores (8). O nome nanotubo de carbono é derivado de suas dimensões, o qual tem somente poucos nanômetros de diâmetro. Hoje os CNTs são entendidos como arranjos hexagonais de átomos de carbono, formando folhas de grafeno enroladas em forma de tubos, como é mostrado na Fig. 3.1.2.

Figura 3.1.2: Formação de nanotubos de carbono a partir de folhas de grafeno.



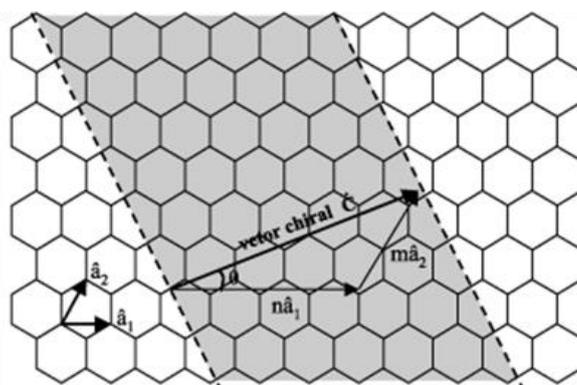
(a) Folha de grafeno que sendo enrolada sobre si mesma para formar um nanotubo de carbono. (b) Nanotubo de parede simples (SWNT) e nanotubo de parede múltipla MWNT.

Fonte: Adaptado de (9).

Os CNTs podem ser classificados de acordo com sua estrutura atômica em nanotubos de parede simples (SWCNT, do inglês single-walled carbon nanotubes) e de parede múltipla (MWCNT, do inglês multi-walled carbon nanotubes). Sendo a distância entre dois átomos mais próximos na rede hexagonal é da ordem de 0,14 nm (10). Os SWCNTs são fechados nos seus extremos por hemisférios, supostamente fulerenos. Este material apresenta características físicas de sólido e, portanto, pode ser considerado como cristal e não como espécie molecular. De acordo com observações experimentais, os nanotubos de carbono de parede simples apresentam diâmetros nanométricos e seus comprimentos chegam a atingir alguns micrometros (11).

A maneira como as folhas de grafeno são enroladas para formar os tubos é um fator determinante de sua estrutura e propriedades. Dois parâmetros relevantes são o diâmetro e a “helicidade” (ou quiralidade) da rede bidimensional da folha de grafeno em relação ao eixo do nanotubo. Os SWCNTs podem ser formados enrolando-se uma folha de grafeno de tal modo que dois sítios cristalográficos coincidam. O vetor quiral que define a direção de enrolamento é definido por um par de números inteiros (n, m), conhecidos também como notação de Hamada (12). Na Fig. 3.1.3 são mostrados o vetor quiral e os índices de Hamada.

Figura 3.1.2: Vetor quiral



O vetor quiral determina a direção de enrolamento da folha de grafeno influenciando nas propriedades dos nanotubos.

Fonte: Adaptado de (13).

Os nanotubos de parede múltipla são formados por duas ou mais camadas de cilindros coaxiais. Estas estruturas, por sua vez, apresentam diâmetro maior quando comparado ao dos SWCNTs, podendo atingir até 100nm (10). Além disso, o diâmetro e a quiralidade influenciam diretamente nas propriedades eletrônicas dos nanotubos, pois a maneira como a folha de grafeno é enrolada pode alterar a posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas (14). Todavia, no caso dos MWCNTs, as camadas de grafeno podem ter quiralidades diferentes devido aos maiores diâmetros (tubos coaxiais). Logo, os índices quirais são mais altos, e este material apresenta propriedades metálicas (14).

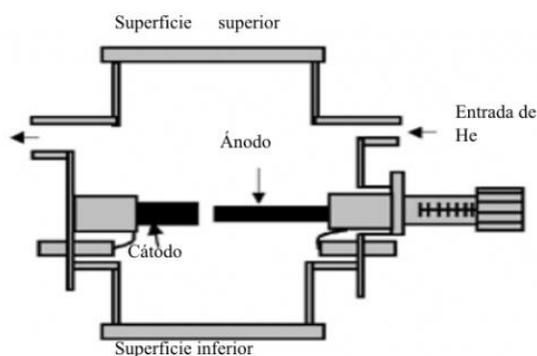
As propriedades intrínsecas, como boa condutividade elétrica, estabilidade mecânica e química, elevada área superficial, versatilidade para a imobilização de espécies químicas e biológicas, tornam os nanotubos de carbono um candidato em potencial para muitas aplicações (15). Sendo assim, a síntese é um processo fundamental para o desenvolvimento de tecnologias a partir deste material. Algumas das aplicações necessitam de nanotubos com propriedades específicas, tais como uniformidade de diâmetro e de quiralidade ou ainda, requerem grandes quantidades, boa qualidade e alta pureza. Para este intuito, uma completa caracterização da estrutura atômica dos CNTs é essencial na verificação das propriedades obtidas. A caracterização estrutural também é importante para entender os mecanismos de crescimento e estudar a influência das condições de síntese sobre os CNTs produzidos.

3.2. Síntese de nanotubos de carbono

As técnicas mais empregadas para síntese dos CNTs são: descarga por arco elétrico, ablação por laser e deposição química em fase de vapor (do inglês Chemical Vapour Deposition-CVD) (7). A seguir, será feita breve descrição a respeito dessas técnicas.

O método de descarga por arco elétrico é bastante empregado na produção de fulerenos e nanotubos de carbono em grandes quantidades. A primeira amostra em que os CNTs foram observados foi obtida através desta técnica. O método consiste na aplicação de uma alta diferença de potencial entre dois eletrodos de grafite, os quais são mantidos em atmosfera inerte. Na Fig.3.2.1 é mostrado o esquema de uma câmara empregada neste método, na qual é possível observar o catodo e o anodo de grafite, entre os quais é estabelecida a diferença de potencial que produz o arco elétrico. Nessas condições um plasma é gerado entre esses eletrodos e inicia-se a transferência de material do catodo para o anodo. Neste processo temperaturas elevadas (~4000K) são alcançadas, excedendo a temperatura de sublimação do carbono (16).

Figura 3.2.1: Esquema de reator usado para a produção de nanotubos de carbono por descarga em arco elétrico.



Esquema da câmara do reator usado para a produção de nanotubos de carbono pelo método de descarga em arco elétrico. A câmara é preenchida com gás inerte e então é aplicada uma diferença de potencial entre o catodo e o anodo suficiente para gerar o arco elétrico.

Fonte: Adaptado de (17).

Os átomos de carbono provenientes da corrosão do catodo se acumulam no anodo e nas paredes do interior da câmara. Para produzir CNTs, o uso de metais catalisadores nos eletrodos de grafite é facultativo. Uma gama de

partículas metálicas catalisadoras podem ser empregadas, normalmente metais de transição (18). No entanto, quando ocorre a vaporização do grafite puro sem a utilização de catalisador, obtém-se uma amostra menor qualidade cristalina (13) (16). Todavia, o uso dos catalisadores apresenta como desvantagem o fato de os CNTs obtidos através desta técnica serem geralmente preenchidos por partículas metálicas. Para remover o excesso de partículas catalisadoras, tratamentos químicos são empregados, resultando na purificação dos CNTs. (19).

Outra técnica empregada na obtenção de nanotubos de carbono é a ablação a laser. Nesta, realiza-se a vaporização do grafite mediante radiação laser em atmosfera inerte (He ou Ar). É a técnica mais antiga utilizada para sintetizar fulerenos, portanto, é provável que nas primeiras amostras produzidas já houvesse a presença de CNTs (20). Na Fig. 3.2.2 é mostrado o esquema de um reator usado para a produção de nanotubos de carbono através da técnica de ablação a laser.

Figura 3.2.2: Esquema de reator usado para a produção de nanotubos através da técnica de ablação a laser.



Um tubo de quartzo preenchido com gás inerte e contendo o alvo de grafite que é atingido pelo feixe de laser. Ao ser varrido pelo laser o alvo libera uma nuvem de partículas de carbono que são capturadas pelo coletor de cobre, onde são formados os CNTs.

Fonte: Adaptado de (13).

Neste processo, o alvo de grafite é fixado dentro de um tubo de quartzo, o tubo é mantido em vácuo, com atmosfera inerte e a uma temperatura de 1200°C. O feixe de laser (Nd, Nd-YAG ou CO₂) varre uniformemente a superfície do alvo de grafite, vaporizando-o, produzindo uma nuvem de partículas de carbono, a qual é arrastada por um fluxo de gás inerte (argônio ou hélio) até um coletor de cobre resfriado, posicionado no interior de uma das extremidades do tubo de quartzo. A fuligem contendo nanotubos de carbono se deposita no coletor, nas paredes do tubo e na superfície da amostra. A utilização ou não de partículas catalisadoras metálicas determina se ao final do processo serão obtidos MWCNTs (sem catalisadores) ou SWCNTs (com catalisadores) (17). A eficiência do processo depende do catalisador usado, sendo que os metais que têm se mostrado mais eficientes são o Ni e o Co, em misturas e/ou ligas (18). Uma característica interessante dessa técnica é a formação preferencial de material cristalino.

Outra técnica muito utilizada para síntese de nanotubos é a de deposição química na fase vapor (CVD), pois permite o fácil controle de seus parâmetros. Esta consiste na produção de nanotubos de carbono a partir da decomposição térmica de precursores voláteis, como os hidrocarbonetos metano, acetileno, benzeno, entre outros. (21)(22). Precursores sólidos como a cânfora também são utilizados (23), sendo sublimados através de aquecimento controlado. Este método apresenta variáveis, que podem ser classificadas de acordo com o mecanismo de ativação das reações químicas em: CVD-térmico e CVD assistido por plasma (10).

Contudo, em ambas as abordagens, a decomposição da fonte de carbono é ativada pela utilização de catalisadores nanométricos, depositados nos substratos. A forma como esses catalisadores são distribuídos ao longo do substrato pode, inclusive, funcionar como molde durante a nucleação e crescimento dos nanotubos de carbono (23). Parte dos átomos decompostos

se deposita no substrato, enquanto outra parte é arrastada para fora do sistema ou depositada na superfície interna da câmara (24)(25).

Neste método, parâmetros como o gás, o catalisador, a temperatura, entre outros, é bastante importante para definir as características do produto final. Os catalisadores mais utilizados são os metais de transição Ni, Fe e Co (26). Neste trabalho utilizou-se a cânfora como fonte precursora de carbono, cuja sublimação ocorre a 200°C. Como fonte de partículas catalisadoras, utilizou-se a sublimação do ferroceno.

O método CVD produz quantidades relativamente grandes de nanotubos de carbono e já é aplicado em escala industrial (7). Outra vantagem é a possibilidade de gerar nanotubos de carbono ordenados sobre um substrato e com menor custo, quando comparado aos métodos de arco elétrico ou ablação a laser. As temperaturas de síntese dos CNTs são relativamente baixas nesta técnica (26), tornando possível o emprego da maioria dos substratos.

Os nanotubos de carbono obtidos por esse método, apesar de possuírem muitos defeitos estruturais, apresentam pequena quantidade de carbono amorfo (27). Esses defeitos estruturais são ocasionados pelas baixas temperaturas (<1000°C) praticadas, que não permitem o crescimento de nanotubos com qualidade cristalina elevada. Contudo, a utilização de temperaturas mais altas, apesar de melhorar a qualidade dos nanotubos, inviabiliza a utilização da maioria dos substratos. Além disso, os CNTs, geralmente, são preenchidos parcialmente por partículas metálicas catalisadoras, como consequência do uso de catalisadores flutuantes (19). Assim, torna-se necessária uma etapa posterior de purificação para adequá-los a determinadas aplicações, em que a presença dessas impurezas se torna inconveniente (16).

Outras variantes do método CVD podem ser encontradas na literatura, por exemplo, utilizando catalisadores em forma de óxidos metálicos (Fe_2O_3 , CoO , NiO ou a mistura NiO/CoO) suportados em substratos cerâmicos (alumina e

sílica) (28), CVD assistido por filamento quente (HFCVD)(*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*) (29) ou CVD assistido por plasma de microondas (MWCVD) do (*Microwave plasma Chemical Vapor Deposition*) (15). A técnica MWCVD é eficiente para a produção de CNTs com elevado grau de pureza, sendo quase totalmente livres da presença de carbonos amorfos e de partículas metálicas nas paredes dos CNTs. O método MWCVD tem como característica a produção de MWCNTs, verticalmente alinhados, organizados em feixes (6). A facilidade de controle de diâmetro, espessura, comprimento, estrutura e densidade de tubos por área faz dessa técnica interessante para produção de CNTs para aplicações para a eletrônica, por exemplo.

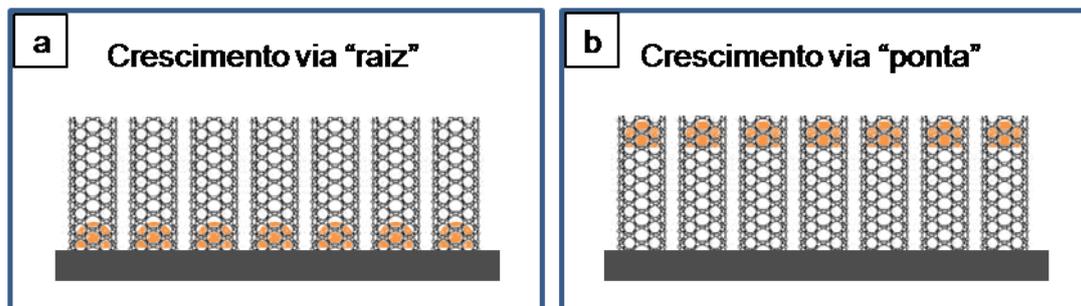
Desde a obtenção dos primeiros CNTs pelo método CVD, pesquisadores experimentais e teóricos têm proposto inúmeros mecanismos de crescimento. Entre diversas suposições destacam-se algumas confirmadas experimentalmente, e que aparecem na maioria das teorias de formação de nanotubos de carbono por deposição química na fase de vapor:

- ✓ A presença de partículas metálicas catalisadoras ativas (Fe, Ni, Co, etc.) e fontes precursoras de carbono, são essenciais para a síntese de CNTs;
- ✓ A partir do momento em que se dá início ao crescimento do nanotubo, seu diâmetro é definido e não irá modificar ao longo de seu crescimento;
- ✓ As partículas metálicas catalisadoras e os CNTs resultantes são de diâmetro similar, no início do processo, o que permite supor uma relação de um CNT produzido para cada partícula catalisadora durante uma única etapa de crescimento (30).

Existem na literatura, dois modelos de crescimento de CNTs: de crescimento via raiz e o de crescimento via ponta. Estes modelos estão esquematizados na Fig. 3.2.3. A ocorrência de um ou outro depende da intensidade da interação catalisador/substrato. Quando esta interação é forte, os CNTs crescem com a

partícula de catalisador enraizada na sua base. E quando a interação é fraca, a partícula de catalisador é elevada pelo crescimento dos CNTs e continua a promover o seu crescimento a partir de sua ponta.

Figura 3.2.3: Modelo de crescimento via raiz e via ponta.



Fonte: Produção do autor.

No modelo de crescimento via raiz, Fig. 3.2.3a, um hidrocarboneto é decomposto sobre a superfície lateral da partícula metálica e os átomos de carbono difundem-se através delas formando os CNTs na parte superior da superfície do metal. Neste caso, a partícula metálica permanece como um suporte para os CNTs. A preferência pelo modelo de crescimento via raiz, acontece quando a interação entre a partícula catalisadora e o substrato é forte. Conforme observado a partir da Fig. 3.2.3b, no modelo de crescimento via ponta, considera-se que o hidrocarboneto se decompõe sobre a parte superior da superfície de uma partícula metálica para formar átomos de carbono e hidrogênio e, em seguida, os átomos de carbono se difundem através dela, ou sobre sua superfície, até que finalmente se depositam sobre a superfície inferior, formando os CNTs. As partículas ficam nas pontas dos CNTs durante o crescimento (14).

3.3. Funcionalização dos nanotubos de carbono

O domínio de processos de funcionalização é primordial para a interação dos CNTs com fluidos. Uma vez que as pesquisas com os CNTs cruzam as fronteiras da Física, da Química, das Ciências dos materiais e da Biologia, a interação com fluidos como, por exemplo, a água é fundamental para diversas aplicações (25)(15)(6)(31).

A molhabilidade pode ser descrita como a habilidade de um líquido manter contato com uma superfície sólida. É o resultado de interações intermoleculares, sendo uma característica intrínseca importante de superfícies sólidas, que pode ser controlada pela composição química e pela geometria estrutural. As superfícies podem ser classificadas em: hidrofílicas ou hidrofóbicas, caso interajam ou não com líquidos polares. O grau de molhabilidade é determinado pelo balanço entre as forças adesivas e coesivas (32).

São encontrados na natureza exemplos de estruturas hidrofóbicas como é o caso da flor de lótus (33) que, por apresentar uma superfície porosa, impede a aderência de gotas de água sobre ela. Na Fig. 3.3.1 é mostrado um exemplo desse comportamento ocorrendo de forma natural na folha de uma planta.

Figura 3.3.1: Folha com propriedades hidrofóbicas e de auto-limpeza.



Fonte: Adaptado de (35).

A hidrofobicidade natural dos CNTs é consequência da ligação covalente apolar de carbono e das estruturas de geometria tubular (35), que fazem com que este material seja apolar.

Trabalhos voltados aos estudos de processos que alteram o aspecto hidrofóbico natural dos nanotubos para o hidrofílico têm despertado interesse científico, uma vez que potencializa suas aplicações. Estes estudos envolvem, por exemplo, o efeito de plasmas de NO, O₂, N₂, e H₂O (36), CF₄ (37), os quais promovem a incorporação de grupos polares nas paredes dos nanotubos. A incorporação de grupos funcionais de oxigênio, por exemplo, à superfície dos nanotubos, através da exposição dos nanotubos a plasma de O₂, aumenta sua energia superficial e altera sua polaridade, tornando-os hidrofílicos (31). O processo de funcionalização química ocorre preferencialmente nas regiões que apresentam defeitos estruturais, nas extremidades e onde existem tensões entre as ligações C-C. Este tipo de funcionalização tem despertado grande interesse, pois confere aos nanotubos de carbono caráter de diferentes polaridades. A modificação química dos CNTs potencializa a aplicação destes no campo da eletroquímica, devido ao grande efeito da incorporação de grupos polares promovidos pelo plasma de O₂ (38). Estudos têm mostrado que o desempenho dos eletrodos produzidos a partir de nanotubos de carbono depende da polaridade dessas nanoestruturas (39)(15).

Trabalhos mostram que a transferência de elétrons em nanotubos de carbono não funcionalizados acontece preferencialmente pelas pontas (39) (40). A presença dos grupos funcionais de oxigênio nas paredes dos CNTs aumenta a taxa de transferência de elétrons, visto que esta passa a ocorrer também através dos sítios oxigenados (41).

Outra área de estudos envolvendo a molhabilidade de nanotubos de carbono está relacionada com o controle do fluxo de líquidos dentro e fora de microcanais (7). Neste sentido o controle da molhabilidade dos CNTs é

altamente desejável, pois permite a construção de microcanais, para fabricação de dispositivos microfluídicos (42).

3.4. Mecanismo de sementeira e dispersão de sementes de nanodiamante

Determinadas aplicações de diamante CVD requerem camadas de baixa espessura (<100 nm), com rugosidade superficial reduzida. Entre essas aplicações podemos citar interfaces inertes em biocélulas (43), bem como aplicações eletroquímicas (44) e eletrônicas (45).

A deposição de filmes de diamante é realizada através de duas etapas principais de processamento.

A primeira etapa consiste na nucleação de diamante, isto é, na formação de ilhas termodinamicamente estáveis na superfície do substrato. Visando a melhoria da eficiência da nucleação, podem ser realizados procedimentos sobre o substrato, tais como riscar, antes do crescimento, ou técnicas como a BEN (Bias Enhanced Nucleation), durante o crescimento pelo método CVD (46). No entanto, essas duas técnicas apresentam certas limitações; enquanto a primeira técnica não conduz a uma distribuição uniforme dos núcleos, a segunda é limitada pela condutividade do substrato.

Em seguida é realizado o segundo passo, o qual refere-se ao crescimento dos núcleos em três dimensões. As camadas de melhor qualidade são obtidas usando o MPCVD, no qual um plasma é gerado utilizando-se a mistura gasosa de metano e hidrogênio. Após a coalescência dos cristais, uma película contínua é formada. Portanto, para obter filmes ultrafinos, é necessário que altas densidades de nucleação sejam alcançadas nas fases iniciais do crescimento por CVD. Estudos têm mostrado que valores acima de 10^{11}

partículas/cm² são necessários para obtenção de maior densidade de nucleação (47).

A nanosemeadura (nanoseeding), uma técnica recentemente desenvolvida para realização da nucleação, envolve a deposição de nanopartículas de diamante na superfície do substrato antes do crescimento (48)(49). Um método amplamente usado para a deposição de sementes de diamante sobre substratos é o processamento camada por camada por atração eletrostática, conhecido como ESA (*Electrostatic Self-Assembly*) (50).

Assim, o desafio consiste em obter a mais elevada densidade de nanodiamantes (ND) sobre a superfície, com a maior homogeneidade. O resultado ideal seria atingir a estrutura de uma camada compacta de mononanopartículas de diamante uniformemente dispersas sobre o substrato.

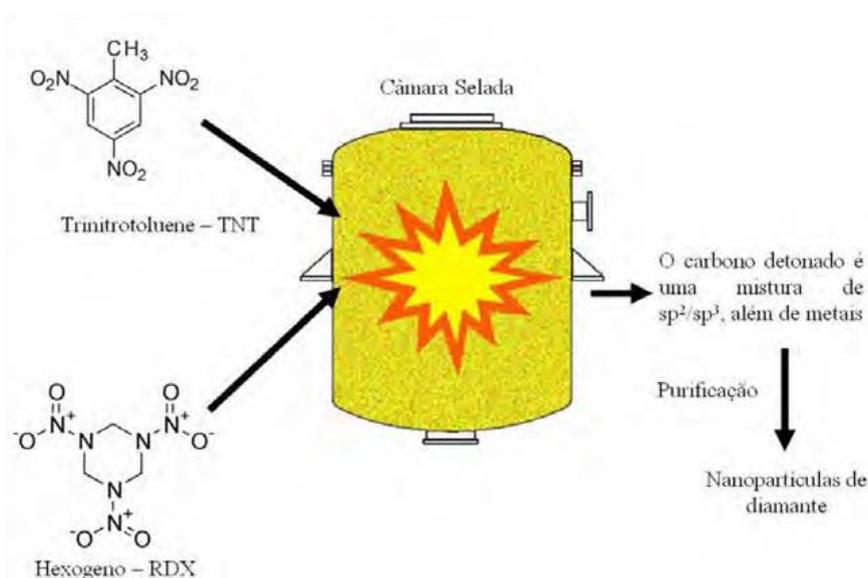
Devido ao número elevado de potenciais aplicações, as nanopartículas de diamante têm despertado grande interesse científico (51). Uma das razões para o reforço deste campo de pesquisa foi o desenvolvimento da produção em larga escala deste material, tornando-o amplamente disponível. Existem dois principais métodos para sua produção: a primeira abordagem é a detonação, onde cargas explosivas contendo carbono são utilizadas em recipientes fechados, resultando em resíduos contendo diamante (52)(53), e a segunda é a moagem mecânica de diamante sintético, obtido em condições de alta pressão e alta temperatura (*High Pressure High Temperature- HPHT*), em pós micrométricos (54). As nanopartículas dopadas, com boro ou nitrogênio, por exemplo, também podem ser produzidas por moagem.

As partículas de ND usadas neste trabalho foram adquiridas comercialmente, tendo sido obtidas a partir de um processo de detonação controlada, em uma câmara selada e blindada. Os resíduos do processo, inclusive o diamante, são coletados e purificados utilizando-se soluções ácidas. Ao final, é obtido um pó composto pela mistura de partículas de diamante de 4 nm de diâmetro (partículas primárias), com aglomerados de estruturas rígidas com tamanhos

que podem atingir centenas de nanômetros ou mesmo vários micrômetros (52). O esquema da câmara usada pode ser observado na Fig.3.4.1 (55).

Costuma-se usar na síntese do diamante uma mistura de Trinitrotolueno (TNT) e Hexogeno (RDX). Neste processo, a fonte principal de carbono é o TNT, e o RDX, por ser um explosivo mais potente, é usado para manter a explosão dentro dos parâmetros desejados.

Figura 3.4.1: Esquema da câmara usada para síntese de nanodiamante por explosão.



Fonte: Adaptado de Campos, 2013 (55).

As partículas de nanodiamante (ND) obtidas por meio deste processo, apresentam inúmeras aplicações, tanto no campo tecnológico (56), como em áreas biológicas (57). No entanto, uma restrição à aplicação destas nanopartículas é a dificuldade encontrada para realização do processo de separação dos agregados, o qual é fundamental para maior eficiência do processo de sementeira e aumento da taxa de nucleação (58). São conhecidos dois tipos de agregados: os provenientes da adsorção de partículas por atração eletrostática, e aqueles resultantes de ligações químicas entre as partículas.

Este último é caracterizado pela formação de ligações covalentes entre os invólucros pseudo-grafíticos na superfície dos ND.

A desaglomeração geralmente é feita através de processos mecânicos em moinhos de alta energia ou ultrassom de alta potência, ambos auxiliados por microesferas cerâmicas ou metálicas. Os aglomerados são quebrados através do choque e do cisalhamento entre os aglomerados e as esferas.

Uma característica das nanopartículas de diamante é que, mesmo após a desaglomeração, elas tendem a se reaglomerar com o passar do tempo (55), ocasionando a necessidade da utilização de defloculantes para retardar a reaglomeração, os quais podem ser poliméricos (solúveis em água) ou não poliméricos (59). Outra técnica que dificulta a reaglomeração é a funcionalização destas nanopartículas, através de oxidação ou hidrogenação (60).

Todavia, no caso do método de obtenção via HPHT, as nanopartículas não são encapsuladas em um invólucro de pseudo-grafítico, sendo, portanto, menos sensíveis aos fenômenos de agregação, em comparação com o ND gerado por detonação.

Além do método de produção, os ND são também caracterizados pela sua química superficial, que é consequência, principalmente, dos tratamentos de purificação realizados após a sua síntese (61). De acordo com estes tratamentos (químicos e/ou térmicos), grupos orgânicos (éteres, hidroxilos, ácidos carboxílicos, etc.) podem estar presentes na superfície das partículas (62). Estas terminações oxigenadas conferem às nanopartículas carga eletrostática, o que permite a sua dispersão espontânea em soluções aquosas.

Diferentes métodos para dispersar nanopartículas de diamante sobre um substrato foram relatados na literatura, sendo a maioria dos trabalhos publicados referentes à nanodiamantes obtidos por detonação. Williams et al., por exemplo, apresentou um método baseado em semeadura ultrassônica,

usando pós de ND em suspensões coloidais (63). Fox et al. desenvolveram uma técnica inspirada em jatos de tinta, para aplicar uma solução de nanopartículas de diamante sobre substrato de silício (64). Os depósitos de ND são fortemente dependentes de vários parâmetros, tais como a dispersão e concentração das nanopartículas nas soluções coloidais.

Uma abordagem simples para dispersar ND sobre um substrato foi estudada por Girard et al., a qual baseia-se nas terminações oxigenadas presentes na superfície das nanopartículas de diamante, visto que as mesmas fornecem às partículas uma carga eletrostática (65). Foi utilizado um substrato de carga oposta; possibilitando a deposição das nanopartículas por interações eletrostáticas. Nesse trabalho foi feita uma deposição de nanopartículas de HPHT carregadas negativamente (devido a terminações de oxigênio) em substratos de diferentes composições, previamente revestidos com polímero orgânico catiônico. Assim, foram obtidos filmes reproduzíveis e homogêneos de nanopartículas em larga escala em diversos materiais.

Outro fato já relatado é que os depósitos de nanopartículas podem ser fortemente perturbados pela rugosidade do substrato (47). Uma forma de obter depósitos controlados baseia-se na ligação covalente entre os NDs e o substrato. No entanto, neste caso, são necessários vários processos químicos, tais como fluoração de nanopartículas e polarização do substrato (66).

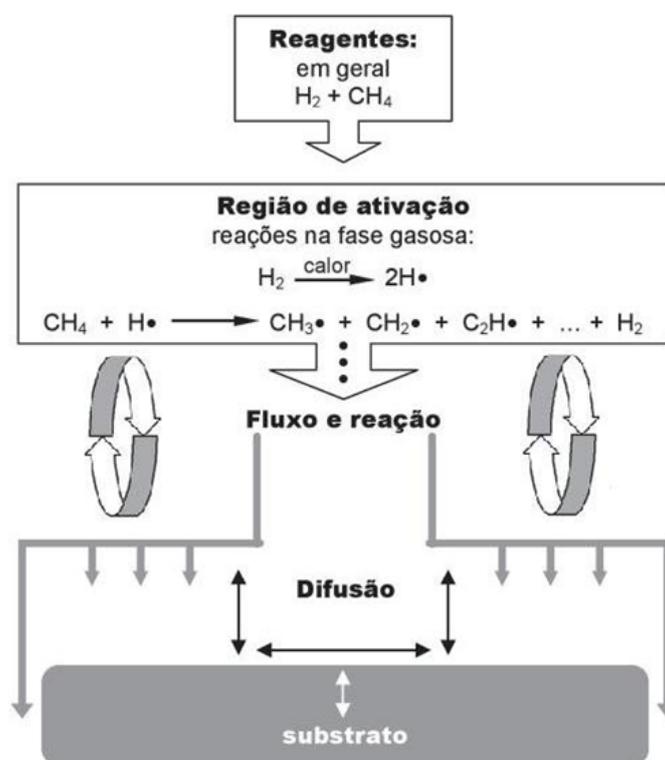
3.5. Diamante CVD

Os filmes de diamante CVD, com e sem dopagem, têm despertado interesse do meio científico devido às suas propriedades intrínsecas e à sua versatilidade de aplicações (67) (68) (2).

Os mecanismos de crescimento desses filmes vêm sendo estudados há décadas através de trabalhos teóricos e simulados (55). Hoje já existem conclusões que possibilitam um entendimento do processo como um todo.

Na Fig. 3.5.1 é possível observar esquematicamente o processo de crescimento de diamante pelo método CVD. Neste, o mecanismo de crescimento mais aceito pelos pesquisadores é o que apresenta o radical metila (CH_3) como espécie precursora mais provável (69). A concentração de metano utilizada para o processo de crescimento de diamante com morfologia microcristalina varia de 0,1 a 2% em volume de hidrogênio. Os reagentes, ao passarem por uma região de alta temperatura aquecida com o auxílio de uma fonte de energia, são ativados através da dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico.

Figura 3.5.1: Esquema geral do crescimento de diamante pelo método CVD.



Fonte: Adaptado de Migliorini, 2015 (70).

O hidrogênio atômico atua atacando as ligações de carbono de hibridização sp^2 , para dar lugar à formação das ligações de carbono sp^3 , que ocorrem com a recombinação entre si de átomos de carbono vizinhos, as quais são responsáveis pela formação do diamante. Além disso, o hidrogênio estabiliza

os sítios ativos na superfície, e, na forma atômica, reage com os hidrocarbonetos dividindo-os em radicais menores, como por exemplo, na reação entre o radical metila e um hidrogênio, transformando CH_3 em CH_2 .

Conseqüentemente, para altas concentrações de hidrogênio atômico ocorre a formação de diamante de boa qualidade e preferencialmente com estrutura microcristalina facetada (71). A recombinação do hidrogênio atômico na superfície do substrato é altamente exotérmica, fazendo com que o mesmo atue como um portador de calor da região aquecida para a superfície de crescimento.

Além do radical CH_3 , radicais precursores, tais como o C_2H_2 , C_3 , C_3H_2 , C_4H_2 , C_2H , CH_2 , C , podem atuar no crescimento dos filmes de diamante (70).

3.6. Dopagem tipo-p

Os filmes de diamante produzidos pelo método CVD podem ser dopados com boro, resultando em um material semiconductor do tipo p. A condutividade elétrica destes filmes pode ser controlada a partir da concentração de boro na solução inserida à mistura total de gases durante o processo CVD. Podendo variar desde a condutividade característica de um material isolante até bem próxima àquela apresentada pelos metais (72)(69).

Para aplicação dos filmes de diamante é necessário considerar que o comportamento eletroquímico dos eletrodos feitos a partir deste material, em geral, depende do nível de dopagem (69). Em seu estado natural, o diamante é considerado um semiconductor de larga banda proibida ($E_g = 5,5 \text{ eV}$) e oferece, devido à sua estabilidade química e física, vantagens para aplicações eletrônicas em condições ambientais extremas, tais como altas temperatura, voltagem e radiação (73).

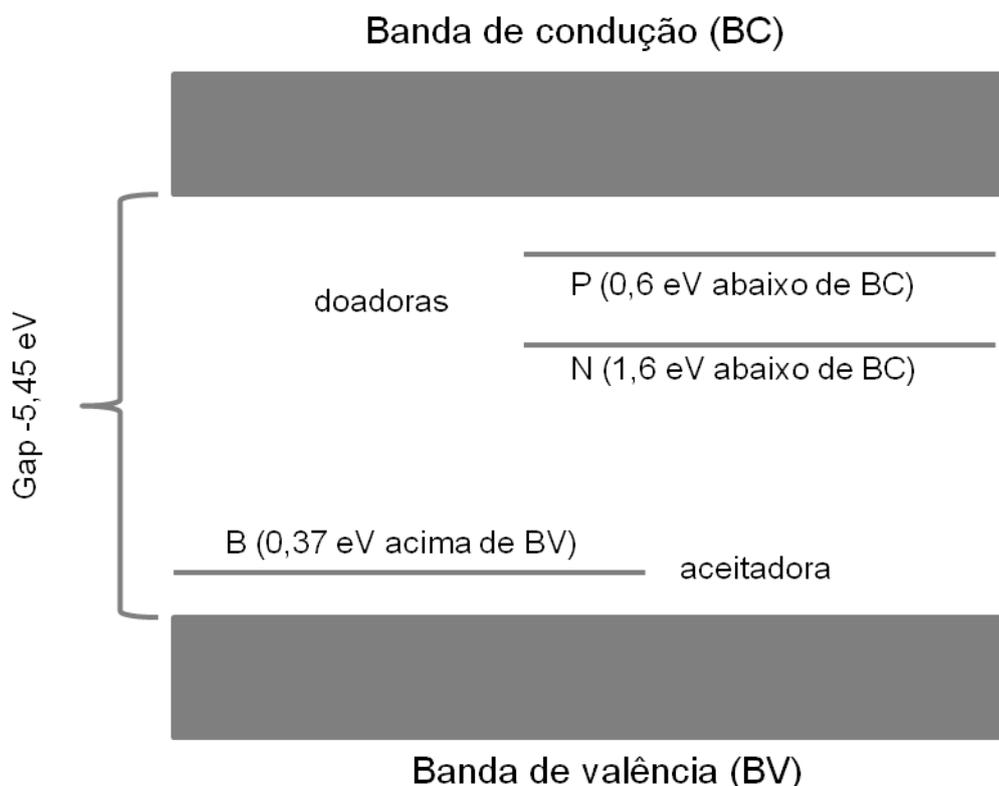
A dopagem consiste na incorporação intencional de impurezas na rede cristalina do diamante. Os átomos inseridos podem atuar como receptores (dopagem tipo-p) ou doadores (dopagem tipo-n) de elétrons. Em especial, a dopagem tipo-p no diamante é relativamente mais fácil de realizar e mais eficiente que a dopagem tipo-n (2). Isto é consequência das dimensões atômicas do boro (dopagem tipo-p), que permitem com que ele seja incorporado na rede cristalina do diamante, tanto por substituição, como nos interstícios.

A Fig. 3.6.1 mostra o esquema das bandas de valência de condução do diamante, antes e após a dopagem.

Os processos de dopagem, principalmente com boro, têm alcançado bons resultados, podendo ser realizados simultaneamente ou após o processo de crescimento dos filmes de diamante. Em termos de homogeneidade de dopagem, os melhores resultados têm sido observados para filmes de diamante cuja dopagem foi realizada durante o processo de crescimento (70).

O boro é um elemento trivalente, que quando incorporado de forma substitucional à rede cristalina tetraédrica do diamante, forma ligações com três carbonos. Os três elétrons de valência do boro são compartilhados com quatro átomos de carbono, porém, uma das ligações não é completada, gerando uma lacuna. Um elétron de valência de um átomo de carbono próximo move-se para a posição da lacuna, criando um íon de boro preso na estrutura cristalina. Essa lacuna se comportará como um portador de carga positiva quando um elétron de valência de um átomo vizinho se deslocar para ocupar aquela posição. Nota-se que o elétron que se desloca para preencher a lacuna não é livre. Do ponto de vista elétrico, tudo se passa como se uma carga positiva de mesmo valor que a carga do elétron estivesse se deslocando no sentido contrário ao movimento do elétron. Desta forma, inicialmente, só teremos lacunas livres como portadores de carga, por isso o material é chamado de tipo-p.

Figura 3.6.1: Diagrama de bandas de valência e de condução do diamante, com e sem dopagem.



Fonte: Adaptado de Kraft, 2007 (69).

Quando a dopagem é realizada durante o crescimento do filme de diamante, um gás contendo o dopante é inserido de forma controlada à mistura gasosa ao longo do processo CVD (74). Os eletrodos de diamante dopado com boro (*boron-doped diamond - BDD*) exibem melhores propriedades eletroquímicas, em relação aos eletrodos convencionais. A ampla janela de trabalho em meios aquosos, a baixa corrente de fundo e a estabilidade química e física, fazem deste um material atrativo para aplicações em eletroquímica (72). Eletrodos planares de BDD crescidos com morfologia microcristalina facetada, tem encontrado aplicações em detectores sensíveis a compostos redox ativos em água, como biossensores e para purificação de água (75)(1).

Com o objetivo de aperfeiçoar o desempenho e a sensibilidade, esses eletrodos têm sido miniaturizados, para criar microeletrodos, (3) ou produzidos com a maior área superficial possível. Contudo, ambas as abordagens têm apresentado problemas para a produção em escala industrial (1).

O uso de substratos nanoestruturados para o crescimento de diamante CVD tem como objetivo obter propriedades superiores em relação aos eletrodos planares. Nesta abordagem, os nanotubos de carbono são uma opção viável, o qual tem se mostrado promissor para o crescimento de diamante para aplicações em eletroquímica (1), emissão de elétrons (2) e em interfaces neurais (3).

Trabalhos anteriores relatam dificuldades em recobrir nanotubos de carbono individualmente com uma fina camada de diamante e manter sua morfologia nanoestruturada (76). A estrutura em forma de “agulha” formada pela cobertura individual dos nanotubos é mecanicamente frágil, sendo que a quantidade de corrente que pode ser emitida de cada “agulha” é limitada (2). Ao serem emitidas altas correntes, as “agulhas” de diamante-CNTs podem ser corroídas rapidamente. No entanto, tem sido mostrado em alguns trabalhos que os CNTs podem ter suas pontas conectadas, formando estruturas do tipo “tenda” ao serem mergulhados em líquido (2), formando assim uma estrutura da qual uma corrente maior pode ser extraída.

A deposição de diamante dopado com boro sobre CNTs surgiu como uma possibilidade de criar eletrodos com maior sensibilidade (77). Alguns trabalhos relatam que o nanocompósito BDD-CNTs apresentam propriedades melhoradas, tais como menor impedância, maior capacitância de dupla camada e contatos elétricos menos resistivos (3), assim como maior área superficial (1), quando comparado a eletrodos de BDD crescidos sobre substratos planares como, por exemplo, placas de titânio ou silício. Características dos CNTs com a morfologia nanoestruturada com grande área superficial são almejadas para os filmes de BDD poroso, visando obter uma

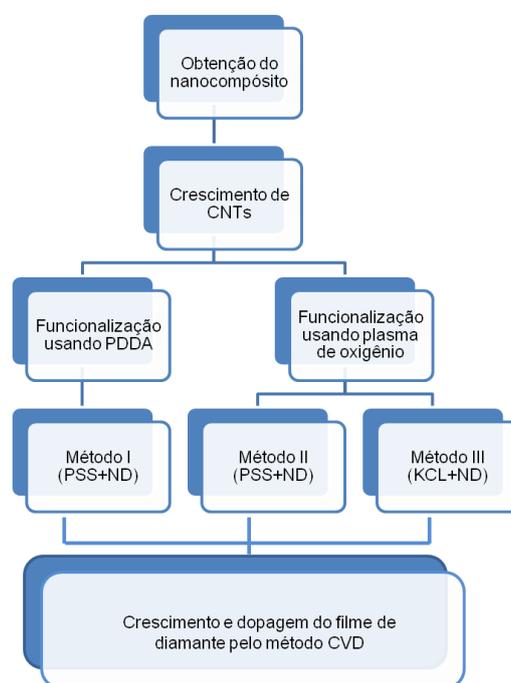
maior área de contato entre o eletrodo e o eletrólito. Portanto, esta nova tendência pode ampliar a gama de possibilidades de aplicações do diamante dopado tanto do tipo-n quanto do tipo-p.

4 Materiais, métodos e técnicas de caracterização

4.1. Crescimento dos nanotubos de carbono

O processo experimental foi desenvolvido de acordo com o fluxograma experimental que é mostrado na Fig. 4.1.1.

Figura 4.1.1: Fluxograma experimental



Fonte: Produção do autor.

No presente estudo, foi obtido o compósito de BDD poroso crescido sobre densas florestas de nanotubos de carbono. Foram desenvolvidos e estudados três métodos de obtenção do nanocompósito como mostrado no fluxograma experimental mostrado na Fig. 4.1.1.

A primeira etapa do trabalho foi dedicada à obtenção de CNTs para serem usados como substrato para o crescimento dos filmes diamante dopado. Os

nanotubos foram crescidos sobre placas da liga Ti6Al4V de 10 x 10 mm. As amostras foram tratadas em forno tipo mufla, a uma temperatura de 450 °C por 5 minutos, ao ar, para a formação de uma camada de óxido de titânio, a qual funciona como barreira para evitar a difusão das partículas metálicas catalisadoras durante o crescimento dos CNTs.

Os nanotubos foram sintetizados a partir do método CVD térmico, utilizando catalisadores flutuantes (78). Uma solução de cânfora em hexano foi utilizada como fonte de precursores, e o ferroceno como fonte de partículas de ferro catalisadoras.

Dois processos de obtenção de nanotubos de carbono foram realizados neste trabalho. O primeiro processo foi realizado visando obter nanotubos de carbono verticalmente alinhados. O segundo foi realizado com objetivo de obter CNTs do tipo “espaguete”.

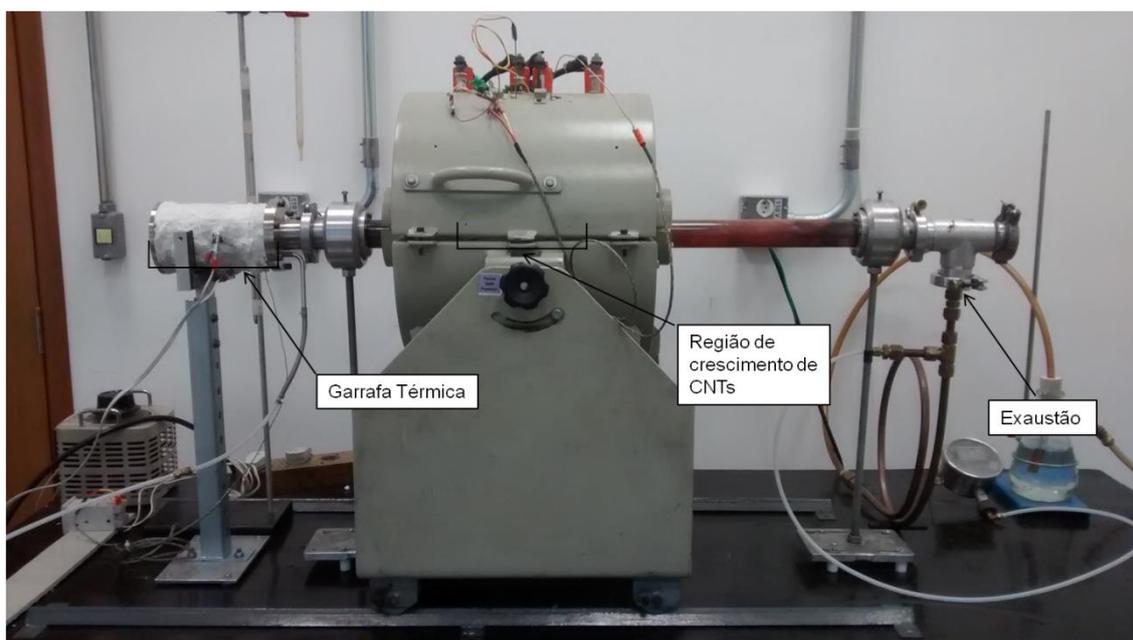
Para o primeiro processo, foi preparada uma solução saturada de ferroceno com concentração de 200 g/L de cânfora em hexano. A síntese dos CNTs foi realizada a 800 °C, por 10 min. A solução contendo as fontes precursoras e catalisadoras foi inserida a uma taxa de 0,4 mL/min.

O segundo processo de obtenção dos CNTs foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa foi empregada uma solução saturada de ferroceno, para deposição de uma camada de partículas catalisadoras sobre o substrato. Esta etapa tem duração de 5 minutos e foi realizada a uma temperatura de 650 °C. Na segunda etapa foi feita a síntese dos nanotubos. Esta foi realizada a 800 °C e com duração de 10 minutos. Para esta etapa foi preparada uma solução de concentração de 200 g/L de cânfora em hexano, contendo 0,3 g de ferroceno.

Em outra abordagem para o segundo processo, foram realizados crescimentos sem a adição do ferroceno na segunda etapa.

Os CNTs foram sintetizados em reator tubular, mostrado na Fig. 4.1.2. Para realizar a síntese dos nanotubos pelo método dos catalisadores flutuantes uma garrafa térmica foi acoplada ao reator. Na Fig. 4.1.2 é possível observar a garrafa térmica acoplada ao tubo de quartzo, onde as soluções contendo as fontes precursoras e catalisadoras foram inseridas. As soluções foram inseridas a uma taxa de 0,4 mL/min ao longo de cada etapa. A garrafa térmica foi mantida a 200°C. As soluções evaporadas foram arrastadas para a região onde ocorre a síntese dos CNTs por um fluxo de argônio de 200 sccm, mantendo a atmosfera inerte dentro do tubo de quartzo antes, durante e após o processo, até que as amostras fossem retiradas, já em temperatura ambiente.

Figura 4.1.2: Reator tubular.



Fonte: Produção do autor.

4.2. Funcionalização dos nanotubos

Os nanotubos são naturalmente hidrofóbicos. Para realizar a nanosemeadura através do método ESA, é essencial promover a hidrofilicidade dos CNTs pela

funcionalização. A diferença de polaridade é essencial para que o processamento camada por camada por atração eletrostática ocorra. Neste trabalho dois métodos de funcionalização foram empregados. No primeiro método um grupo de amostras foi mergulhado em solução aquosa contendo o polímero catiônico PDDA (poli cloreto de dialildimetilamônio). O segundo grupo de amostras foi funcionalizado via plasma de O₂.

O polímero PDDA foi escolhido por conferir carga eletrostática positiva ao substrato. A solução polimérica foi preparada através da adição de 10% em volume de PDDA em água DI (deionizada). As amostras permaneceram imersas nesta solução durante 30 minutos e, em seguida, foram levadas a um recipiente contendo 400 mL de água DI e agitador magnético para a retirada do excesso de polímero.

As amostras do segundo grupo foram funcionalizadas por plasma de oxigênio. Para realizar esse processo foi usado um reator de plasma DC pulsado. O sistema foi construído para utilização da técnica de deposição química via fase vapor assistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition - PECVD*). As amostras permaneceram expostas ao plasma de oxigênio a uma pressão de 8×10^{-2} Torr e foi aplicada tensão de -700 V. O processo teve duração de 2 minutos. Na Fig. 4.2.1 podemos ver o reator de PECVD que foi usado para realizar a funcionalização dos CNTs.

Figura 4.2.1: Reator PECVD



Fonte: Produção do Autor.

4.3. Semeadura com nanopartículas de diamante sobre os CNTs

Uma semeadura eficiente sobre os nanotubos é essencial para evitar que as ligações sp^2 dos nanotubos sejam desfeitas pelo hidrogênio atômico durante o crescimento de diamante. Contudo, um equilíbrio foi buscado para evitar a saturação das amostras com sementes de ND, preservando ao máximo a nanoestrutura original dos nanotubos de carbono.

O processo de semeadura foi realizado através de um método conhecido como ESA, baseado na construção de multicamadas por atração eletrostática entre as cargas de cada camada depositada (50)(79).

Quando dispersas em solução aquosa, as partículas de nanodiamante têm um valor de potencial zeta em torno de -40 mV (65)(59). A carga negativa é atribuída à presença de grupos de ácidos carboxílicos na superfície das partículas de ND. Para que seja possível dispersar essas nanopartículas sobre a superfície dos CNTs por meio de interações eletrostáticas, é necessária uma carga eletrostática oposta. No primeiro grupo, a carga positiva dos nanotubos é atribuída ao caráter catiônico criado pela camada de PDDA depositada durante a funcionalização. No segundo grupo, a atração eletrostática entre as nanopartículas de diamante e os nanotubos se deve às terminações de oxigênio adicionadas à superfície durante a exposição ao plasma.

Nesta etapa do trabalho duas soluções contendo partículas de nanodiamante foram preparadas. Cada solução contém agentes dispersantes diferentes: o polímero PSS (Poly Sodium Styrenesulfonate) e o sal KCl. Tanto o polímero PSS quanto o PDDA foram adquiridos comercialmente da Sigma Aldrich Co.

O pó de diamante usado para preparar essas soluções contém partículas de 4 nm de diâmetro, em média. Este está disponível comercialmente e é composto de aglomerados rígidos, que podem atingir diâmetros até de alguns micrometros. A desaglomeração é necessária para obter melhor dispersão de sementeira. A solução contendo o agente dispersante PSS foi preparada de acordo com Campos et al. (50), em que a desaglomeração foi realizada dentro de um recipiente de Teflon em ultrassom de alta potência (750W Sonics VCX 750). A solução aquosa foi preparada com a adição de 5 g/L de pó de nanodiamante, 250 gramas de esferas de zircônia (diâmetros entre 4-6 mm) e 10 g/L do agente dispersante PSS. O cisalhamento causado pelo impacto entre as esferas de zircônia quebra os aglomerados de nanopartículas de diamante (80).

A solução contendo o agente dispersante KCl foi preparada de acordo com Liu et al. (59), em que as partículas de ND foram colocadas em um cadinho e levadas a forno tipo mufla, onde foram aquecidas ao ar, a 450 °C durante 30

minutos. Nesta solução foram adicionadas 0,75 g de pó de nanodiamante. Após o tratamento térmico, as partículas de ND foram dispersas em água deionizada utilizando uma imersão direta em ultrassom de alta potência (750W Sonics VCX 750). Em seguida, a suspensão foi fracionada em uma centrifuga (~1000 rpm). No final do fracionamento, o sobrenadante foi diluído com uma solução aquosa de 0,01 M de KCl e submetidos a banho de ultrassom para se obter um coloide estável (KCl é um eletrólito inerte).

A partir dessa etapa as amostras foram preparadas através de três métodos, como mostrado no fluxograma experimental da Fig. 4.1.1.

As amostras que foram funcionalizadas pelo polímero PDDA foram preparadas através do método I, e as amostras que foram funcionalizadas via plasma de oxigênio foram preparadas através dos métodos II e III.

Nos métodos I e II as amostras ficaram imersas na solução contendo PSS e ND durante 30 minutos.

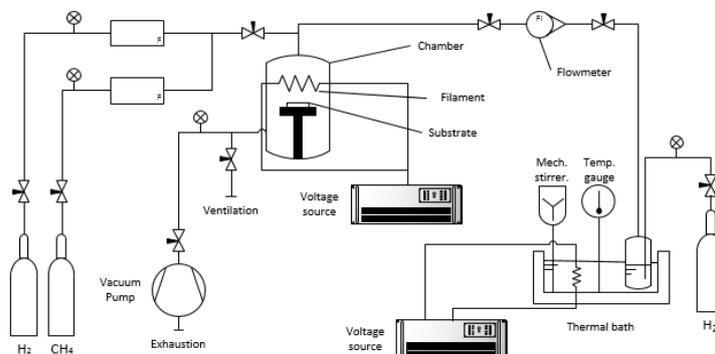
As tratadas através método III ficaram imersas na solução contendo KCl e ND por 1 minuto.

Após a sementeira, todas as amostras foram levadas separadamente a recipientes contendo 400 ml de água DI com agitador magnético, para a retirada do excesso de polímero e de pó de ND. O processo de retirada de excesso de polímero e de nanopartículas teve duração de 1 a 15 horas, sendo que os melhores resultados foram obtidos com 1 hora de limpeza.

4.4. Crescimento e dopagem de diamante pelo método CVD

O filme de BDD foi crescido em reator de filamento quente (HFCVD). Na Fig.4.4.1 podemos observar o esquema do reator utilizado nesta etapa do trabalho.

Figura 4.4.1: Esquema do reator HFCVD usado no Crescimento de BDD.



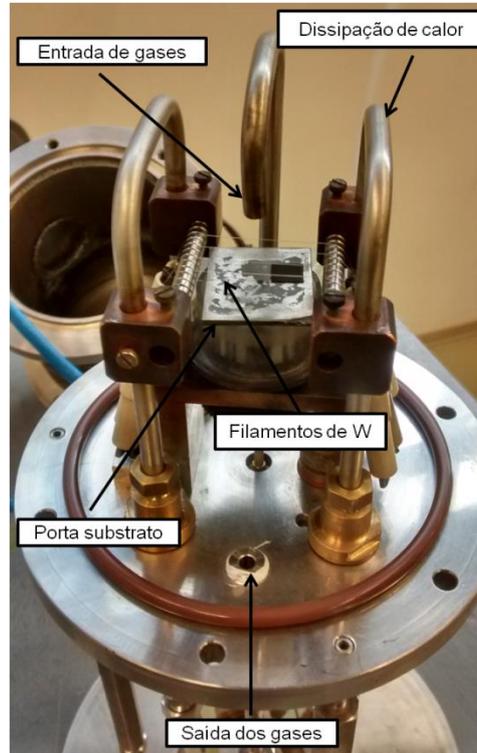
Fonte: Produção do Autor.

Nota-se na Fig. 4.4.1, além dos componentes essenciais ao funcionamento de um reator HFCVD, um sistema de dopagem acoplado. A dopagem do filme de diamante foi realizada através da adição de uma mistura gasosa contendo boro durante o processo de crescimento

Para realizar a dopagem foi preparada uma solução contendo 3,448g de B₂O₃ em 200 mL de metanol. A quantidade de trióxido de boro foi adicionada para alcançar a concentração final de 20000 ppm do dopante em metanol. A solução de dopagem foi mantida em garrafa selada para evitar contaminação.

Depois de inserida a solução, a garrafa foi preenchida com hidrogênio até a pressão de 1 bar acima da pressão atmosférica, para evitar a entrada de ar. Junto ao sistema de dopagem, pode-se ainda observar o banho térmico usado para manter a garrafa à temperatura constante de 35°C. Uma linha adicional de hidrogênio foi responsável por arrastar o vapor contendo o dopante, até a câmara. Para controlar o fluxo dessa mistura gasosa é usado um rotâmetro instalado na entrada de gases da câmara. Durante o processo de crescimento, foi mantido um fluxo de 60 sccm da solução de dopagem. Na Fig. 4.4.2 é possível observar o interior da câmara do reator usado para o crescimento e dopagem dos filmes de BDD poroso.

Figura 4.4.2: imagem do interior da câmara do reator HFCVD.



Fonte: Produção do autor.

A câmara que foi preenchida com a mistura gasosa inicial de 1% CH₄/H₂, a um fluxo total de 100 sccm e, em seguida, foi adicionada a mistura gasosa contendo boro. Esta câmara está ligada a um sistema de vácuo que manteve a pressão interna constante, de 50 Torr.

Foram usados 5 filamentos de tungstênio de 125 µm de espessura equidistantes por 3 mm, como é mostrado na Fig. 4.4.2. A altura filamento - substrato foi mantida em 5 mm. Os filamentos foram alimentados por uma fonte DC, de corrente e tensão ajustáveis. Foram realizados crescimentos de filmes de BDD sobre os nanotubos de carbono com duração de 40, 90 e 120 minutos nos métodos I e II. Já no método III foram realizados crescimentos com duração de 10, 20, 30 e 60 minutos.

4.5. Técnicas de caracterização

4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão por Efeito de Campo (MEV-FEG).

As análises morfológicas foram realizadas através de dois microscópios, sendo um MEV da marca/modelo JEOL/JSM-5310 e outro de MEV com canhão de emissão de campo (*Field Emission Gun-FEG*) em microscópio da marca/modelo Tescan/Mira 3, instalados no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

4.5.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman

A qualidade do filme e o estudo dos diferentes níveis de dopagem foram observados através da técnica de espectroscopia de espalhamento Raman (Raman Scattering Spectroscopy), registrados por um microscópio Renishaw 2000 trabalhando com um laser de argônio (514,5 nm). E em outro microscópio marca/modelo Horiba LabRAM com lasers de 514 nm e 325 nm, ambos instalados no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

4.5.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

Para avaliar a composição química dos filmes, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (*Energy Dispersive X-ray-EDS*) usando um X-MAX 50 da Oxford Instruments, acoplado ao MEV Mira 3 da Tescan.

4.5.4. Análises eletroquímicas

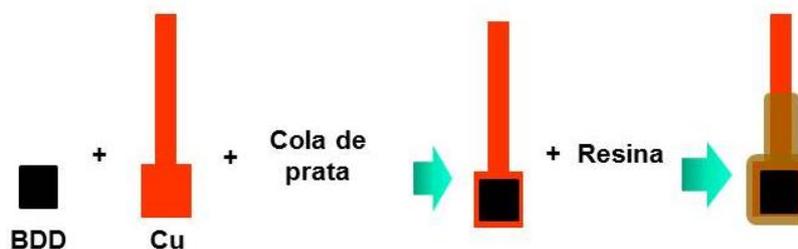
As análises eletroquímicas foram realizadas no Laboratório de Analítica, Bioanalítica, Biossensores, Eletroanalítica e Sensores (LABBES) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) dentro do projeto de pós-doutorado de Bruna Cláudia Lourenção, sob a supervisão do Prof. Dr. Orlando Fatibelo Filho.

Conforme resultados que serão discutidos mais adiante, a melhor condição de crescimento foi obtida pelo método III. Assim, foi dado seguimento ao estudo das propriedades eletroquímicas apenas para as amostras obtidas por este método.

Estas amostras dos eletrodos obtidas pelo método III foram então separadas por tempo de crescimento do filme de BDD. Foram feitos crescimentos de filmes de BDD de 10, 20, 30 e 60 minutos, como descrito na seção experimental. Uma amostra de BDD (flat – planar) foi crescida sobre silício, para fins de comparação, com tempo de deposição de 5 horas, nas mesmas condições que as demais.

Para todas as amostras, os eletrodos contendo os filmes de BDD foram montados da seguinte maneira: o substrato contendo o filme de BDD foi fixado sobre uma placa de cobre utilizando-se cola condutora de prata, para garantir o contato elétrico, e a área exposta para as medidas voltamétricas foi delimitada com o uso de resina epóxi, onde a área para todos os eletrodos foi de 1,0 x 1,0 cm² (aproximadamente), como apresentado na Fig. 4.5.4.1.

Figura 4.5.4.1: Esquema de montagem do eletrodo de BDD.



Fonte: Obtido em parceria com grupo LABBES.

4.5.4.1. Avaliação e aplicação dos filmes de BDD poroso

As soluções estoques dos padrões de paracetamol (PAR) e dopamina (DOP) (Sigma-Aldrich) na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, foram preparadas diariamente em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 7,0. Para avaliação destes eletrodos, utilizou-se a voltametria cíclica com solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ou tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 7,0 como eletrólito suporte, e uma solução padrão de DOP ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ como sonda eletroquímica.

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada, com frequência aplicada de 100 MHz a 0,01 Hz e amplitude de 10 mV para a sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

4.5.4.2. Equipamentos usados nas análises eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato μ -Autolab controlado pelo software GPES 4.9 (EcoChemie BV), equipamento instalado no departamento de química da UFSCar.

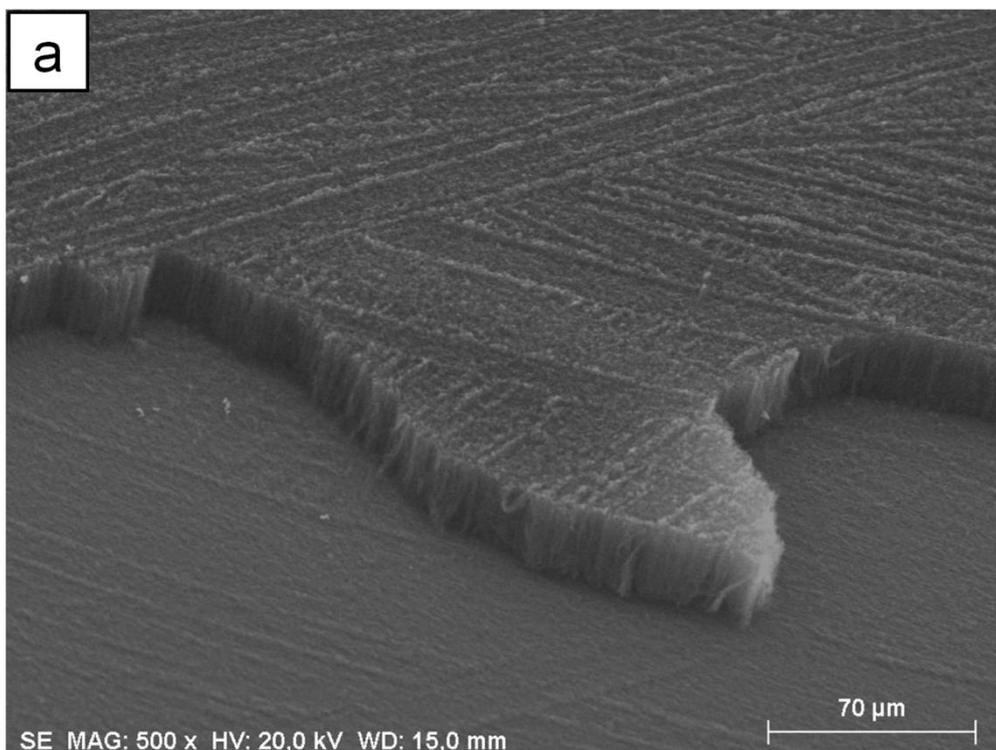
5 Resultados e discussões

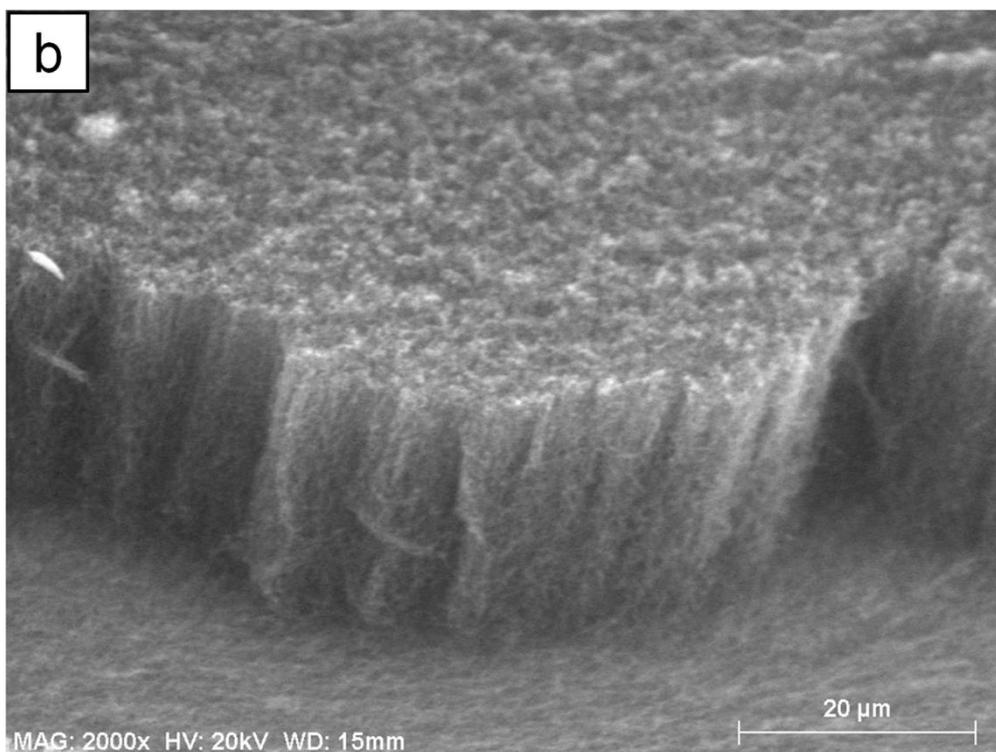
5.1. Análises morfológicas

Após o crescimento dos CNTs, a morfologia das amostras foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo (MEV-FEG).

Nas Fig. 5.1.1a podemos observar a densa floresta de nanotubos de carbono verticalmente alinhados crescida sobre o substrato. Essa amostra foi obtida a 800 °C, utilizando-se uma solução saturada de ferroceno, de concentração de 200 g/L de cânfora em hexano. A alta densidade da floresta de CNTs observada na imagem com maior ampliação na Fig. 5.1.1b é resultado da grande quantidade de ferro presente na solução. Contudo, uma menor densidade era desejada, visando um substrato com maior porosidade para posterior deposição do filme de BDD.

Figura 5.1.1: Imagem de MEV dos nanotubos de carbono



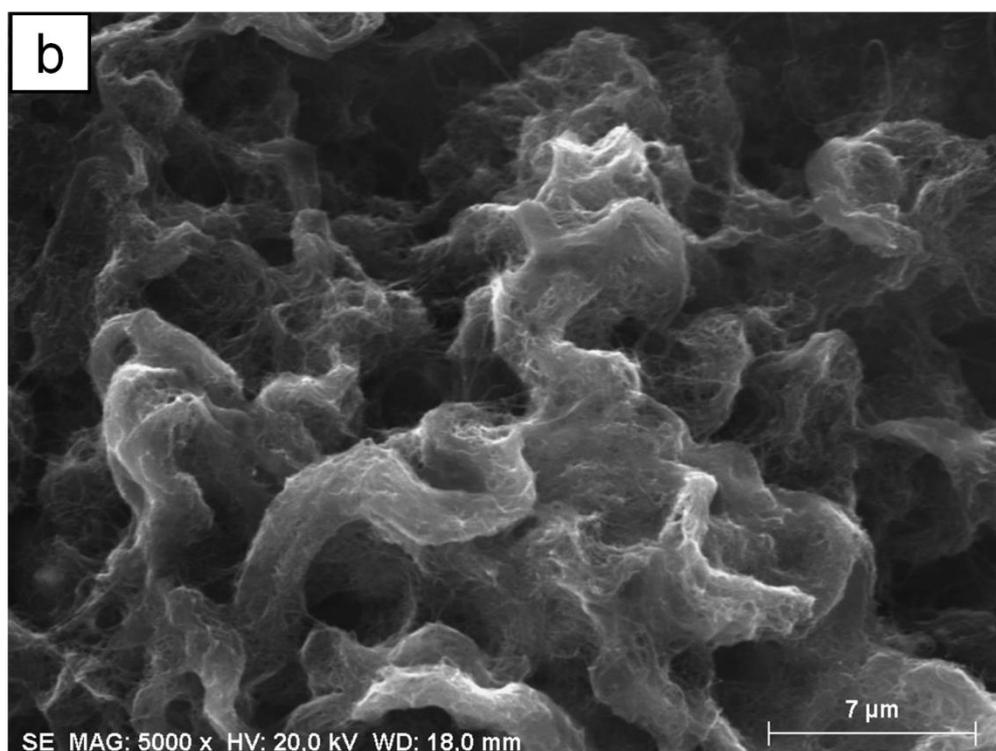
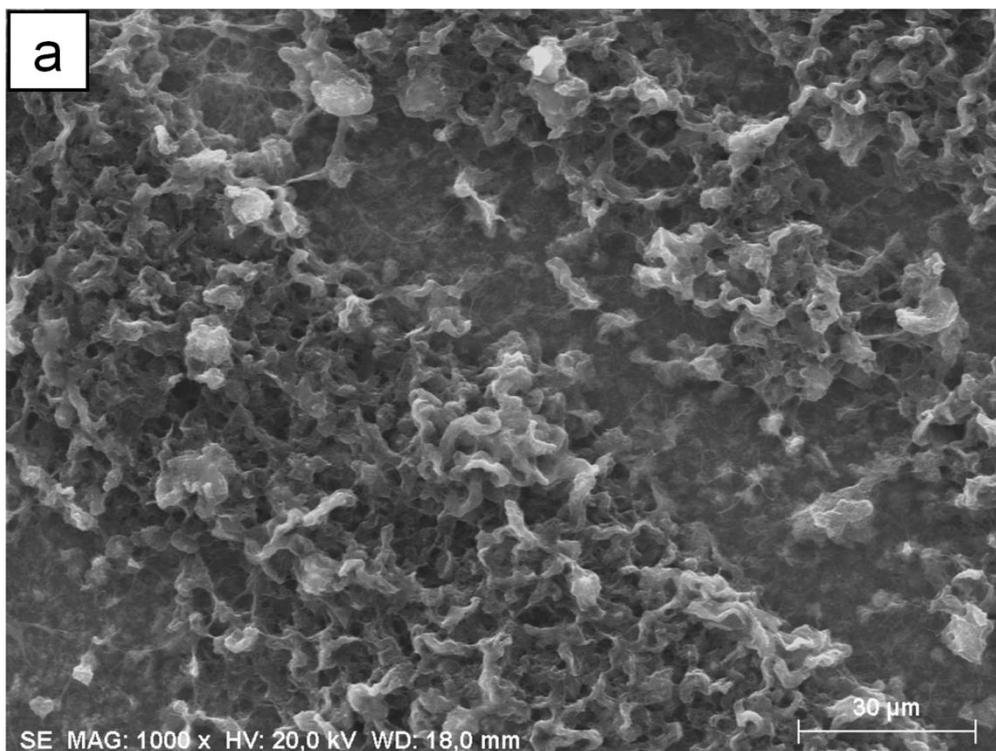


Densa floresta de VACNTs: Observada em 500 vezes de magnificação (a) e com 2000 vezes de magnificação (b).

Fonte: Produção do autor.

A proposta inicial do trabalho era o uso de CNTs verticalmente alinhados. No entanto, foi observado que estes mudam de orientação no contato com as soluções de sementeira e funcionalização, como pode ser observado na comparação entre as imagens das Fig. 5.1.1 e Fig. 5.1.2. Além disso, ocorre a formação de feixes, como mostrado na Fig. 5.1.2, comportamento que se repete ao longo da amostra, como pode ser observado na Fig. 5.1.2a. Esses feixes chegam a atingir alguns micrometros de diâmetro (Fig. 5.1.2b), o que modifica a estrutura inicial da amostra. Assim, essa abordagem tornou-se menos eficaz, uma vez que a formação de feixes poderia trazer malefícios para o posterior crescimento de diamante.

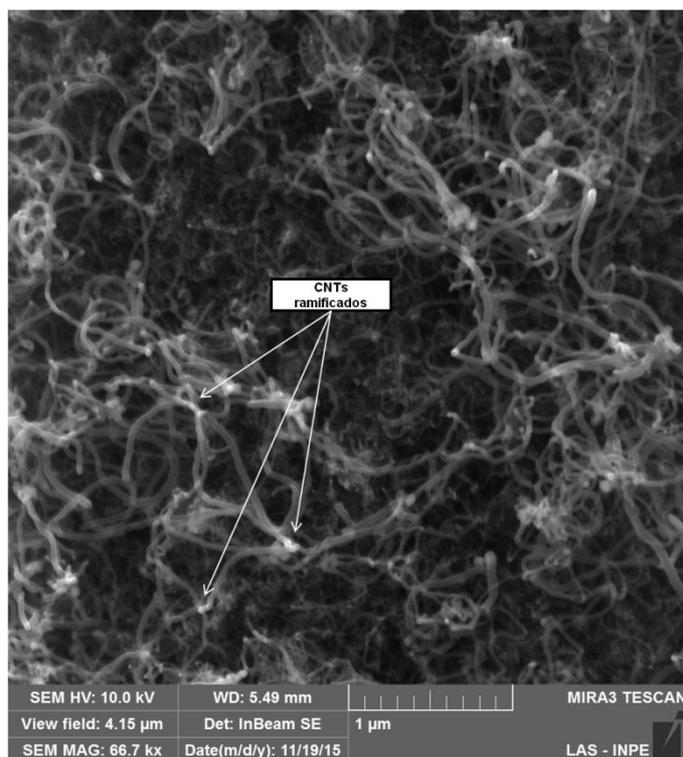
Figura 5.1.2: Imagens de MEV dos nanotubos após contato com água.



Fonte: Produção do autor.

Na nova abordagem, com o processo de crescimento dividido em duas etapas, deposição de catalisador a 650°C e síntese em seguida a 800 °C foram obtidos CNTs tipo “espaguete”. A menor concentração de ferro empregada na síntese produziu uma floresta de CNTs de menor densidade, se comparada com a observada na Fig. 5.1.2b, e distribuída aleatoriamente de forma emaranhada. No entanto, a adição de 0,3g ferroceno na segunda etapa de crescimento, que tinha como objetivo a obtenção de maior quantidade de nanotubos, teve como consequência a formação de ramificações. Exemplos dos nanotubos ramificados são mostrados na Fig. 5.1.3.

Figura 5.1.3: Nanotubos de carbono tipo espaguete ramificados.



Fonte: Produção do autor.

A não adição de ferro na segunda etapa reduziu a quantidade de partículas catalisadoras no interior e nas paredes dos nanotubos reduzindo o efeito de ramificação.

Isto corre porque, com a utilização de catalisador flutuante, as partículas de ferro são fixadas nas paredes dos nanotubos e permanecem ativas ao longo do processo. O surgimento das ramificações aumenta a densidade da floresta de CNTs.

A não adição de ferro na segunda etapa reduziu a quantidade de partículas catalisadoras no interior e nas paredes dos nanotubos, diminuindo assim o efeito de ramificação.

Na etapa seguinte as amostras foram funcionalizadas e semeadas. Após a etapa de semeadura, as amostras foram analisadas com objetivo de observar as mudanças ocorridas na superfície. Na Fig. 5.1.4 é possível observar uma amostra após o processo de semeadura com a solução de PSS e ND (método I), a qual havia sido já funcionalizada por solução aquosa de PDDA. Nesta, o uso seguido de polímeros produziu uma estrutura tipo “véu”, a qual é formada durante a funcionalização, visto que a superfície dos nanotubos é polarizada com a deposição da camada de polímero catiônico. Assim, devido ao processamento camada por camada do método ESA, a camada de PSS+ND, de polaridade negativa, é depositada nas regiões polarizadas cobertas pelo PDDA. Logo, a estrutura tipo “véu” é formada por essas duas camadas e determina a forma como as partículas de ND são dispersas sobre o substrato. Pela análise das amostras, observa-se que o polímero PDDA não funcionaliza de forma individual os nanotubos. A cobertura do polímero catiônico funciona como um véu cobrindo vários CNTs simultaneamente e preenchendo os espaços vazios entre eles. Devido ao caráter hidrofóbico dos nanotubos, a camada de PSS+ND é depositada apenas sobre a região previamente funcionalizada pelo polímero catiônico. Assim a camada de ND não cobre

individualmente os nanotubos, sendo perdida a morfologia nanoestruturada da amostra.

Figura 5.1.4: Amostra semeada através método I

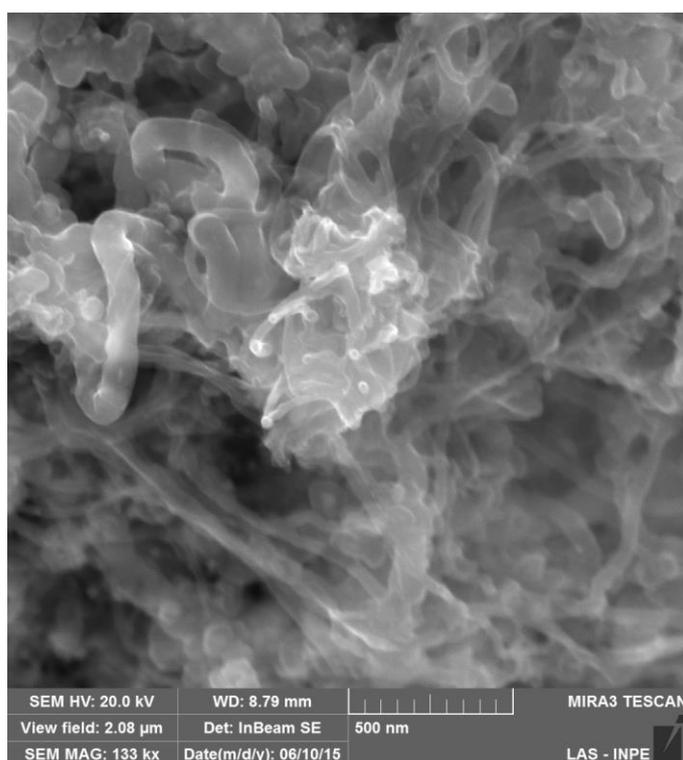


Imagem de MEV-FEG de amostra após mergulho seguido em PDDA e PSS+ND.

Fonte: Produção do autor.

Na Fig. 5.1.5 pode-se observar a amostra semeada através do método II, após a etapa de semeadura. Nota-se que, devido a funcionalização mais eficiente promovida pelo plasma de O₂, o polímero PSS é fortemente atraído, e uma incorporação melhor é obtida.

Figura 5.1.5: Amostra semeada através do método II

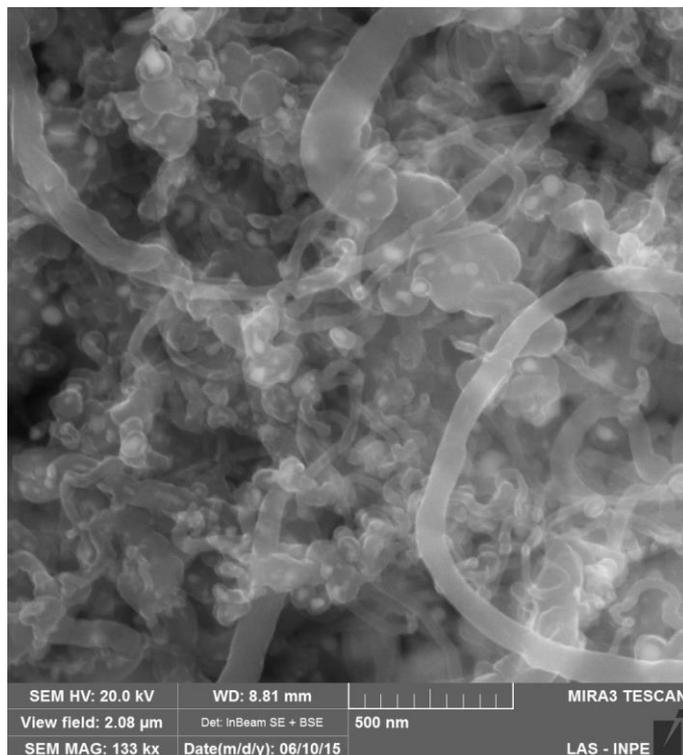


Imagem de MEV-FEG de amostra funcionalizada via plasma de O_2 e em seguida mergulhada em solução de PSS+ND.

Fonte: Produção do autor.

No entanto, a cobertura individual dos CNTs pela camada de ND também não foi observada, o que possivelmente pode ser atribuído ao preenchimento dos espaços entre os nanotubos pelo PSS. Assim, apesar da obtenção de um melhor resultado em comparação com o método I, a morfologia almejada não foi alcançada. Comparando-se as Fig. 5.1.4 e Fig. 5.1.5, nota-se ainda que a estrutura tipo “véu” é formada. Portanto, conclui-se que, apesar de uma funcionalização mais eficiente, o uso do polímero PSS promove uma dispersão indesejada das nanopartículas.

Neste sentido, um novo método de obtenção do nanocompósito foi desenvolvido, buscando outra alternativa ao uso dos polímeros nas etapas de funcionalização e sementeira. Nas amostras semeadas através do novo

método (método III), como pode ser observado na Fig. 5.1.6, foi obtida uma melhor dispersão das partículas de ND.

Figura 5.1.6: Amostra do Grupo III

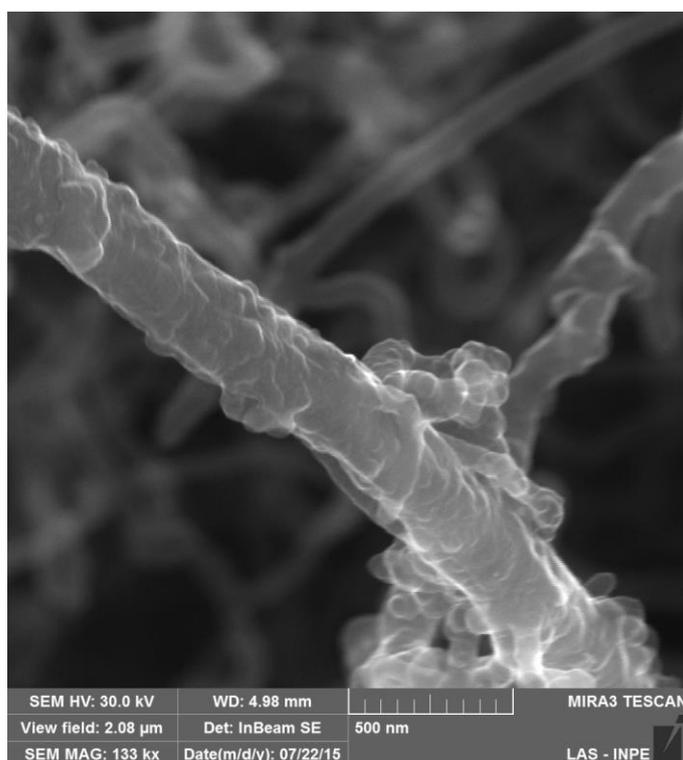


Imagem de MEV-FEG de amostra funcionalizada por plasma de O₂ e posteriormente mergulhada em solução de KCl+ND.

Fonte: Produção do autor.

Nesse método, o agente dispersante usado foi o sal KCl. No processamento camada por camada, as terminações de oxigênio presentes nas paredes dos nanotubos foram responsáveis por atrair eletrostaticamente os ND. Nesta abordagem, após a semeadura, a morfologia nanoestruturada da amostra de CNTs foi preservada, sendo os nanotubos recobertos individualmente por uma camada de ND.

Após a etapa de semeadura o filme de BDD foi crescido sobre as amostras tratadas através dos três métodos.

Na Fig. 5.1.7 são apresentadas imagens do nanocompósito com tempo de deposição de BDD de 40, 90 e 120 minutos sobre as amostras tratadas através do método I. Nestas nota-se que o filme de diamante possui a mesma estrutura tipo “véu” descrita anteriormente (Fig. 5.1.4), uma vez que as nanopartículas de diamante foram depositadas nas regiões polarizadas pelo PDDA. Na comparação entre as Fig. 5.1.7a e Fig. 5.1.2, percebe-se que a morfologia da amostra corresponde aos feixes de CNTs que foram recobertos pelo filme de BDD.

A Fig. 5.1.7b mostra o filme do nanocompósito com tempo de crescimento de BDD de 90 minutos, na qual a estrutura de feixes de nanotubos cobertos por BDD não foi observada. Com o aumento do tempo de crescimento, o filme de BDD atingiu espessura suficiente para cobrir estas estruturas. Observa-se, então, a formação de estrutura colunar porosa, em que nenhuma evidência dos CNTs pode ser observada.

No filme com 120 minutos de crescimento de diamante (Fig. 5.1.7c) começa a ocorrer a total coalescência dos grãos de diamante, apresentando uma morfologia semelhante à do BDD planar.

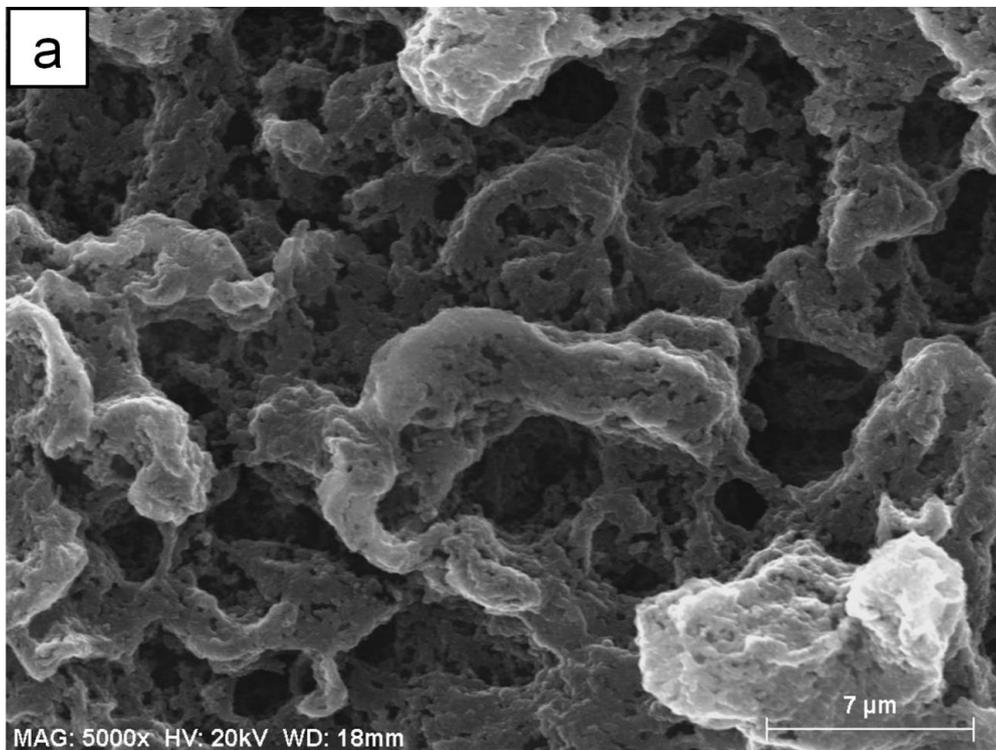
Na comparação entre as Fig. 5.1.7 (a, b e c) é possível notar que a amostra com 90 minutos representa um estado intermediário, sendo a amostra com 120 minutos uma evolução do processo. Isto mostra uma tendência a formação de um filme contínuo, com características cada vez mais próximas àqueles crescidos sobre substratos planos, a medida em que o tempo de crescimento de diamante CVD aumenta

Nas imagens da superfície do filme de BDD-CNTs, obtido pelo método I (Fig. 5.1.8a), nota-se uma morfologia característica de um filme de diamante poroso. Todavia, quando observamos a parte inferior ao filme (Fig. 5.1.8b), é possível

perceber uma camada de resíduos produzidos pela pirólise dos polímeros sob o nanocompósito.

A pirólise do PDDA produz como resíduo apenas carbono. No caso do PSS, 60% de resíduos gerados contêm alto teor de enxofre. A observação desta camada indica a degradação do CNT sob a superfície emaranhada, o que ocorre provavelmente devido à reação com o enxofre em altas temperaturas.

Figura 5.1.7: Amostras obtidas pelo método I.



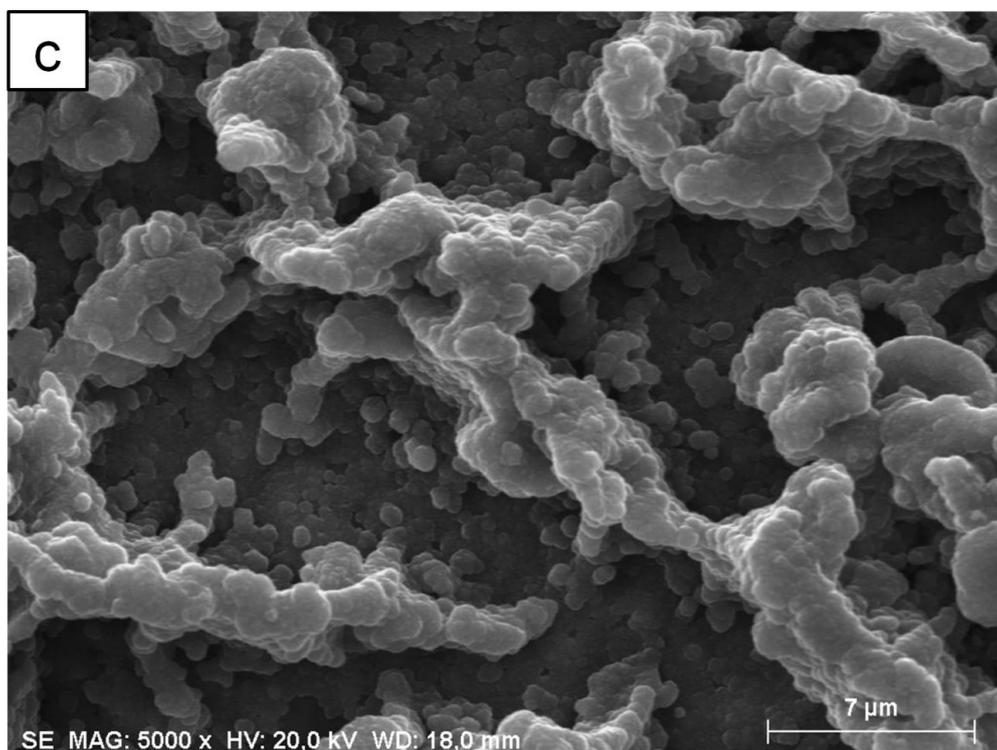
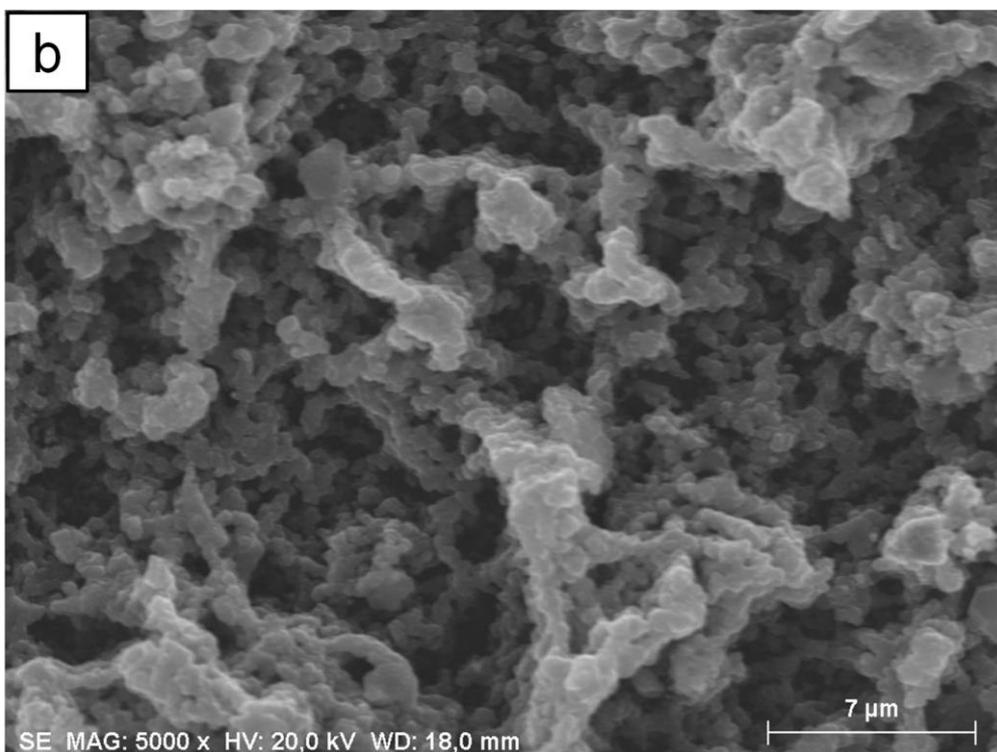


Imagem de MEV dos filmes obtidos com a deposição de BDD de (a) 40 minutos, (b) 90 minutos e (c) 120 minutos, sobre os nanotubos que foram preparados pelo método I..

Fonte: Produção do autor.

Figura 5.1.8: Resíduos de polímero sob o filme de BDD-CNTs

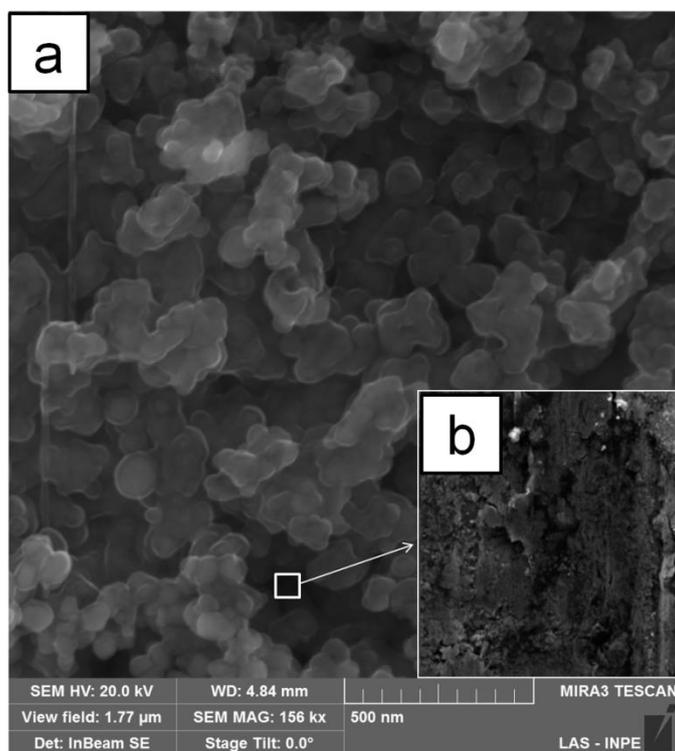


Imagem de MEV-FEG mostrando resíduos dos polímeros PDDA e PSS sob o filme de BDD-CNTs.

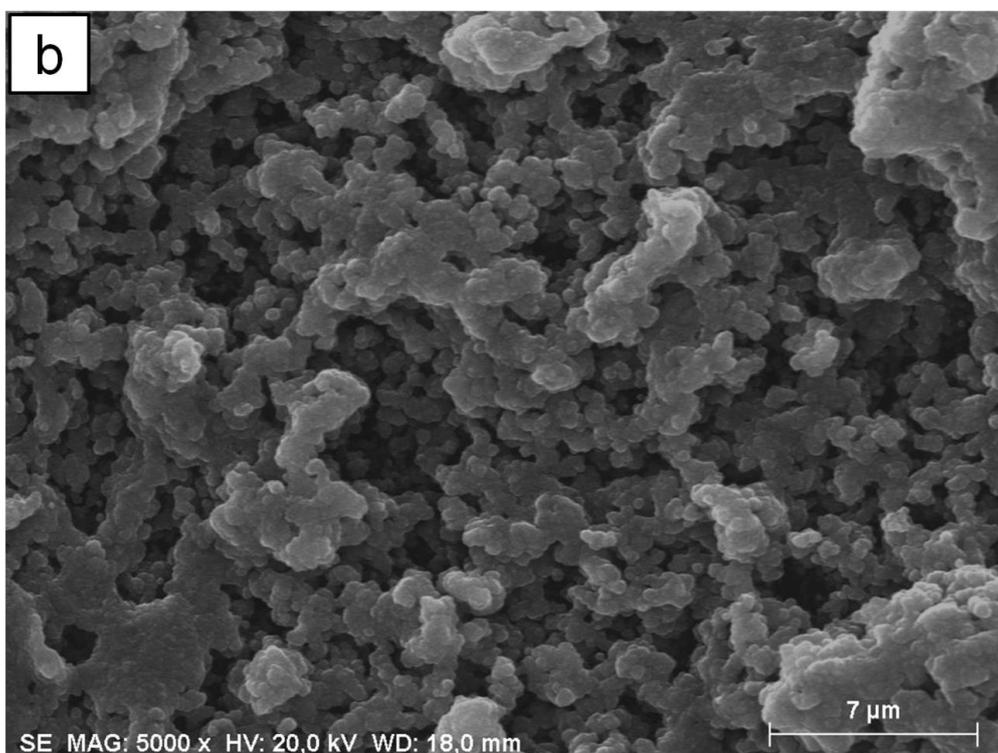
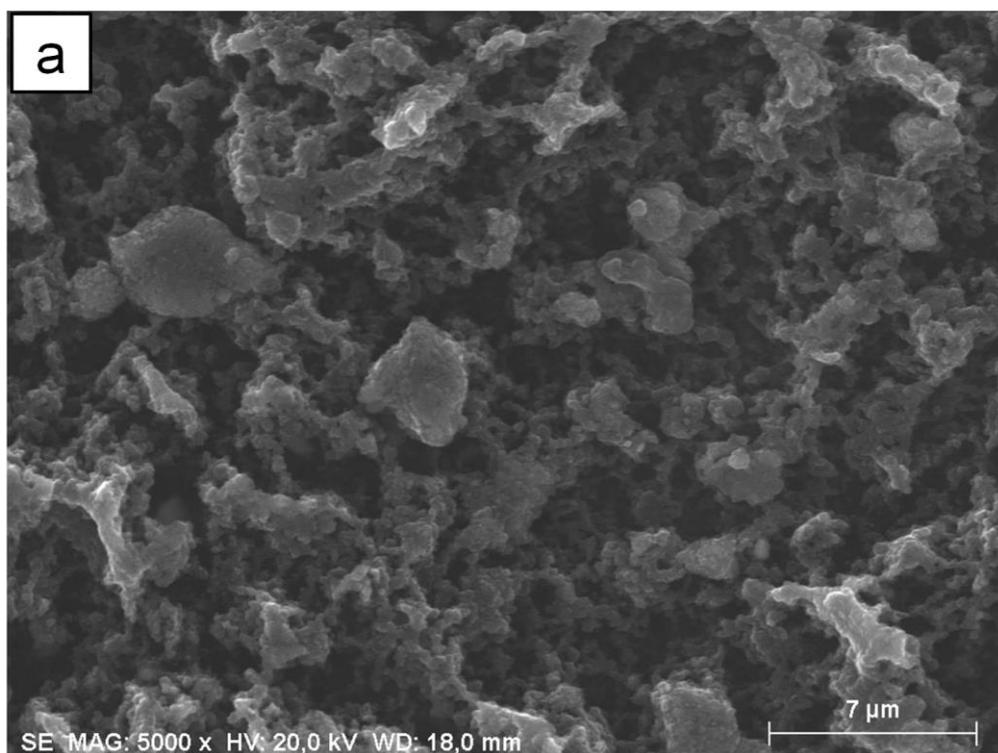
Fonte: Produção do autor.

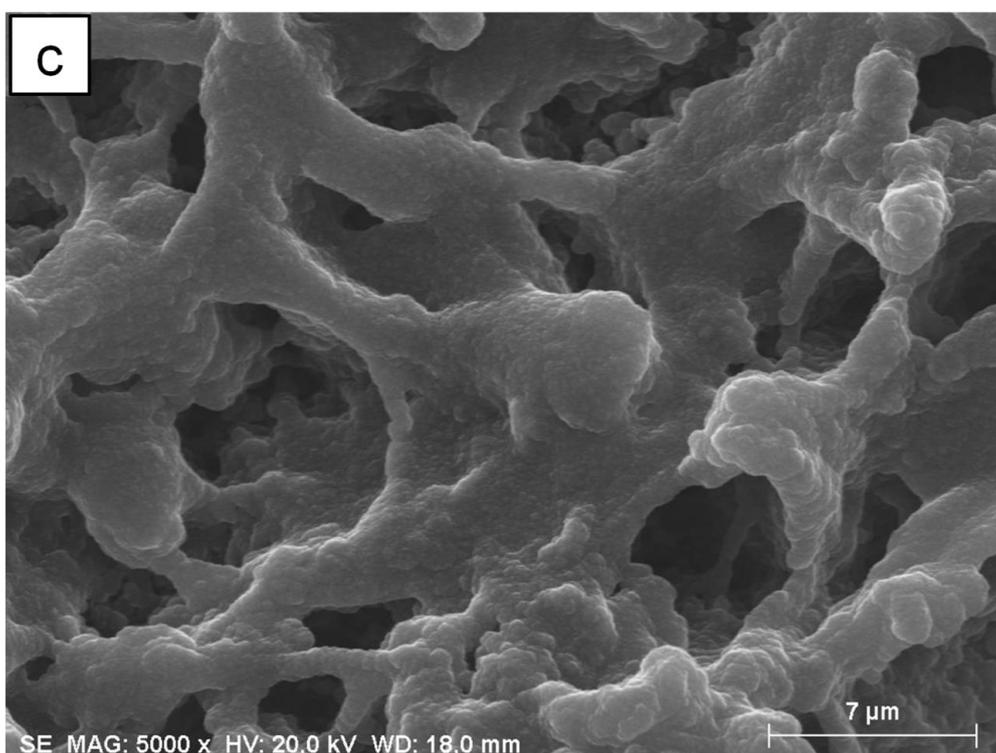
O método I caracteriza-se então pela deposição de grande quantidade de pó de ND nas regiões polarizadas pelo polímero. A camada de nanopartículas formada funciona como barreira protegendo os nanotubos do hidrogênio atômico durante o crescimento do diamante. No entanto, o fato do PDDA não funcionalizar cada nanotubo individualmente compromete a qualidade final do filme. Ao preencher os espaços vazios, o polímero cria uma ponte entre os nanotubos. Isto, associado à dificuldade de retirar seu excesso, influencia diretamente no resultado final. Em trabalhos como o de Girard et. al. (65), o excesso de PDDA foi retirado de substratos planos através de processo de lavagem com água DI. No entanto, a morfologia e a hidrofobicidade natural dos

CNTs dificultam a realização deste processo. Mesmo após tentativas de retirada do excesso polimérico, resíduos foram encontrados sob o filme de diamante CVD, comprometendo a qualidade do nanocompósito.

Na Fig. 5.1.9, as imagens de MEV correspondem aos filmes de BDD-CNTs obtidos através do método II, com tempos de crescimento de 40 (a), 90 (b) e 120 minutos (c). Nas amostras obtidas pelo método II, não foi observada a formação de feixes de nanotubos, indicando que a formação destes ocorre somente durante o contato com a solução de funcionalização com o PDDA.

Figura 5.1.9: Amostras obtidas pelo método II.





Imagens de MEV das amostras de BDD depositado sobre CNTs que foram funcionalizados por plasma de oxigênio e em seguida semeados com solução de PSS+ND.

Fonte: Produção do autor.

Comparando-se as Fig. 5.1.7a e Fig. 5.1.9a, nota-se a formação de uma estrutura mais porosa. Com o aumento do tempo de deposição de 40 (Fig.

5.1.9a) para 90 minutos (Fig. 5.1.9b), observou-se que o filme apresenta uma tendência a alcançar a coalescência total. Com 120 minutos (Fig. 5.1.9c), no entanto, foi observada a formação de estruturas colunares sobressalentes de diamante, as quais encontravam-se ligadas entre si, indicando que o aumento do tempo de crescimento tende a formar um filme contínuo e menos poroso.

A funcionalização individual dos nanotubos via plasma de oxigênio promove melhor dispersão dos ND, minimizando a formação da estrutura tipo “véu” e, conseqüentemente, aumentando a porosidade. Apesar de não terem sido

observadas modificações morfológicas nas amostras após a funcionalização, nota-se que as mesmas ocorreram após a aplicação do PSS na segunda etapa, devido à redução da dispersão das nanopartículas. A estrutura emaranhada dos CNTs torna difícil a penetração e distribuição uniforme do polímero. Logo, este passa a formar pontes de polímero/ND entre os CNTs, fazendo com que o filme, após o crescimento de diamante, não seja nanoestruturado. Além disso, foi observada a formação de resíduos da pirólise do PSS, assim como a degradação dos nanotubos, como mostrado na Fig. 5.1.8b.

Na amostra de BDD poroso crescido por 1 hora obtida através do método III (Fig. 5.1.10), é possível observar que o diamante poroso apresenta estrutura próxima à dos CNTs, indicando melhor dispersão das nanopartículas de diamante, semelhante à estrutura obtida após a semeadura, mostrada na Fig. 5.1.6.

A obtenção do nanocompósito através do método III tornou possível o estudo da influência das características do filme, pois a estrutura dos CNTs pôde ser observada ao final do processo.

Figura 5.1.10: Amostra obtida através do método III

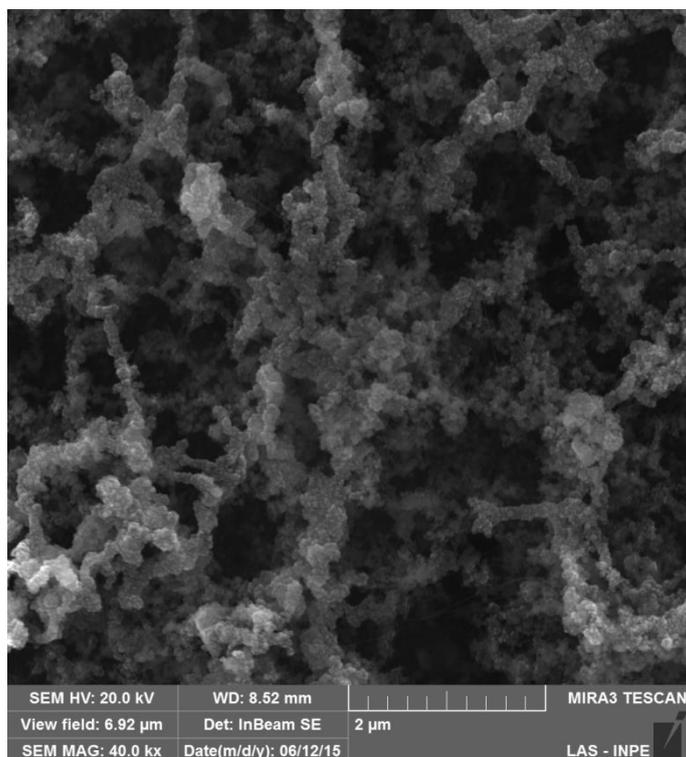


Imagem de amostra de BDD/CNT obtida com solução aquosa de ND+KCl.

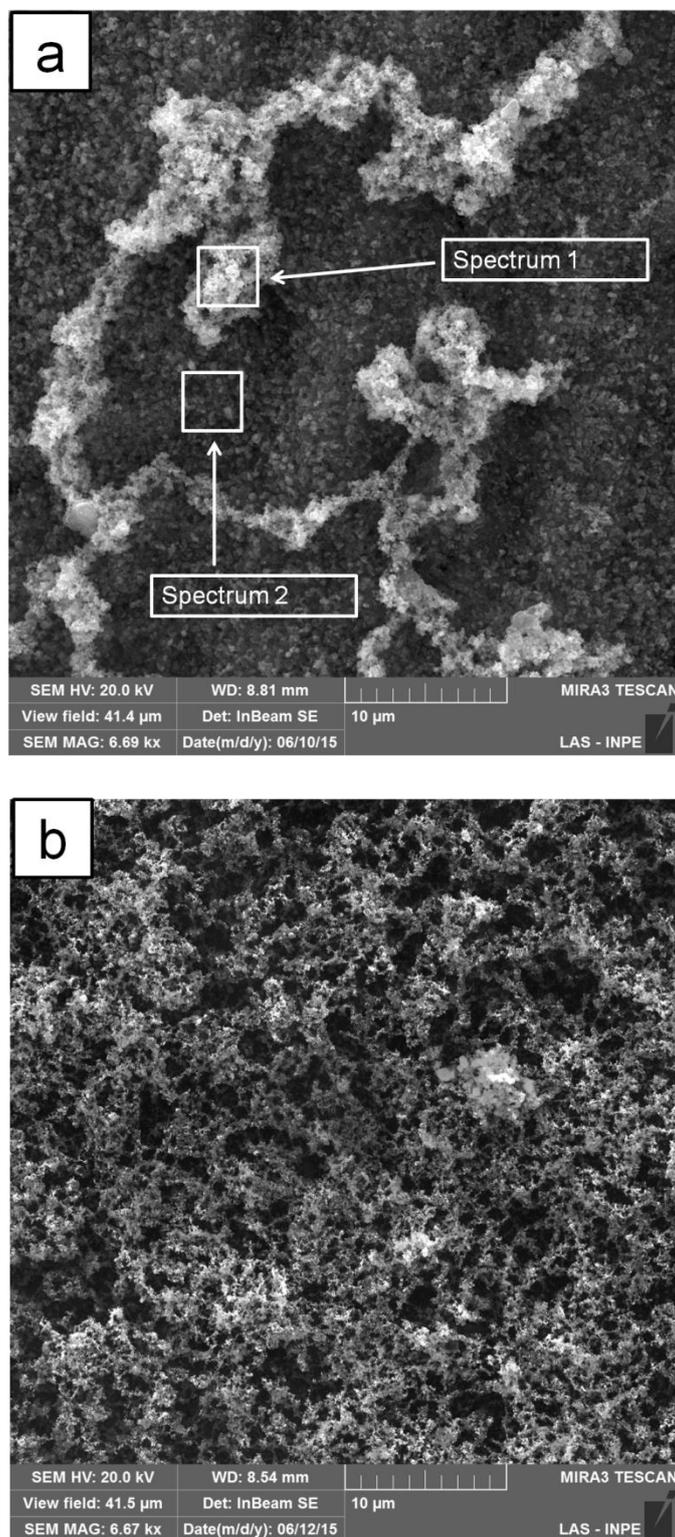
Fonte: Produção do autor.

Uma característica importante é a presença de partículas de ferro no interior e nas paredes dos nanotubos de carbono obtidos pelo método dos catalisadores flutuantes. Assim, foi estudado o efeito do excesso de ferro na superfície dos CNTs na qualidade final do filme de BDD poroso.

Para analisar a composição química do filme foram obtidos espectros de EDS. Na Fig. 5.1.11 são mostradas imagens das regiões do nanocompósito que foram analisadas. Na Fig. 5.1.11a é mostrado o filme de BDD poroso crescido sobre CNTs, em que as partículas de ferro catalisadoras foram inseridas nas duas etapas do crescimento. Já na Fig. 5.1.11b é mostrado o filme de BDD poroso crescido sem adição de partículas de ferro na segunda etapa.

Na amostra em que as partículas catalisadoras foram inseridas nas duas etapas de crescimento dos CNTs, foi observada heterogeneidade na superfície, (Fig. 5.1.11a), o que pode ser atribuído à distribuição heterogênea das partículas catalisadoras sobre o substrato durante a síntese dos nanotubos. No espectro 1 (Fig. 5.1.12a) maior quantidade de ferro foi encontrada em relação ao espectro 2 (Fig. 5.1.12b), assim como foi observada menor intensidade do pico correspondente ao substrato. Portanto, a região com maior concentração de Fe apresenta menor porosidade, podendo este ter influenciado na taxa de crescimento do diamante.

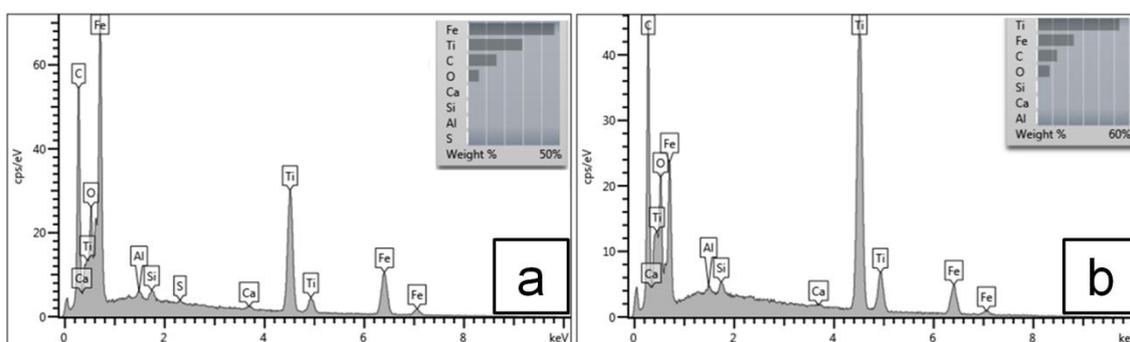
Figura 5.1.11: Influência do ferro sobre as características do filme de BDD poroso.



Fonte: Produção do autor.

Na Fig. 5.1.11b fica evidente que maior porosidade e homogeneidade foram alcançadas com a redução da quantidade de partículas catalisadoras no processo, além da redução na densidade de nanotubos e do efeito de ramificação mostrado na Fig. 4.1.3.

Figura 5.1.12: Espectros de EDS



(a) Espectro obtido na região em que foi observada maior taxa de crescimento de diamante. (b) Espectro obtido na região em que foi observada menor taxa de crescimento de diamante.

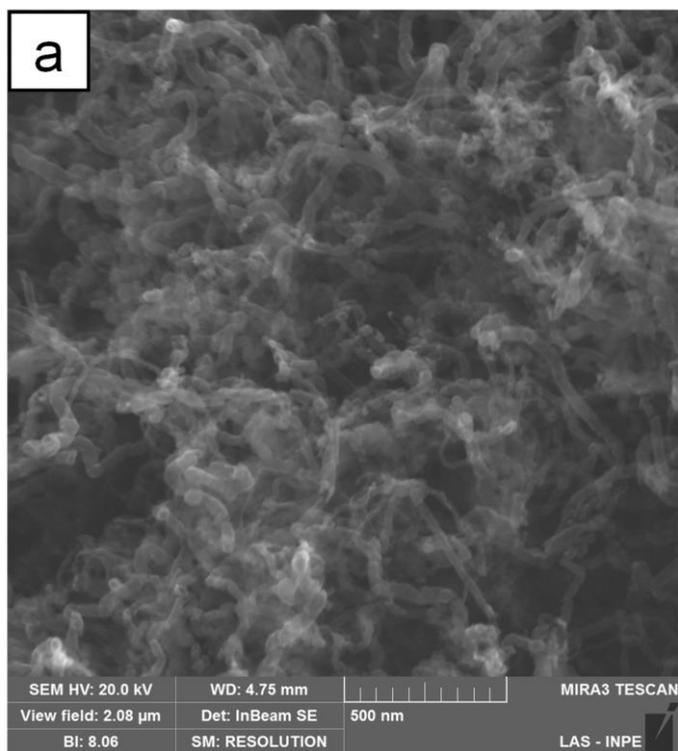
Fonte: Produção do autor.

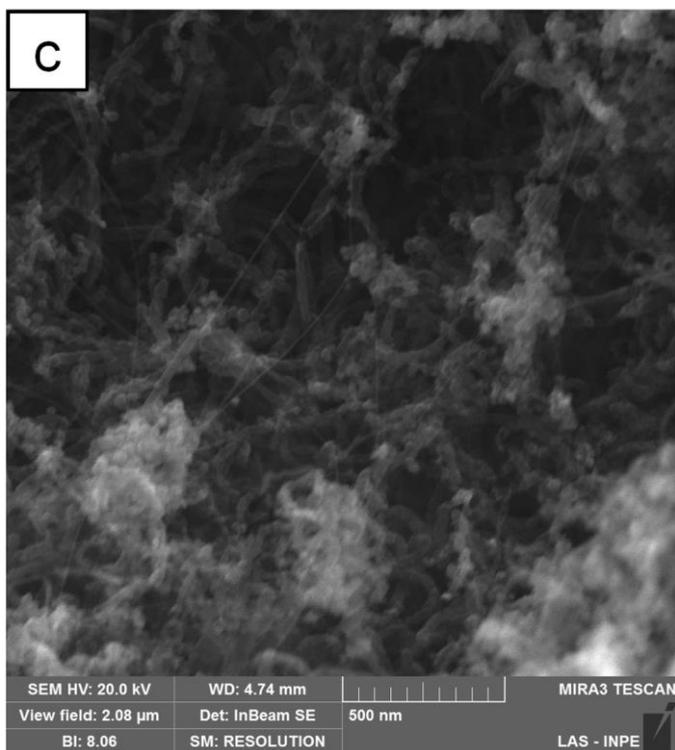
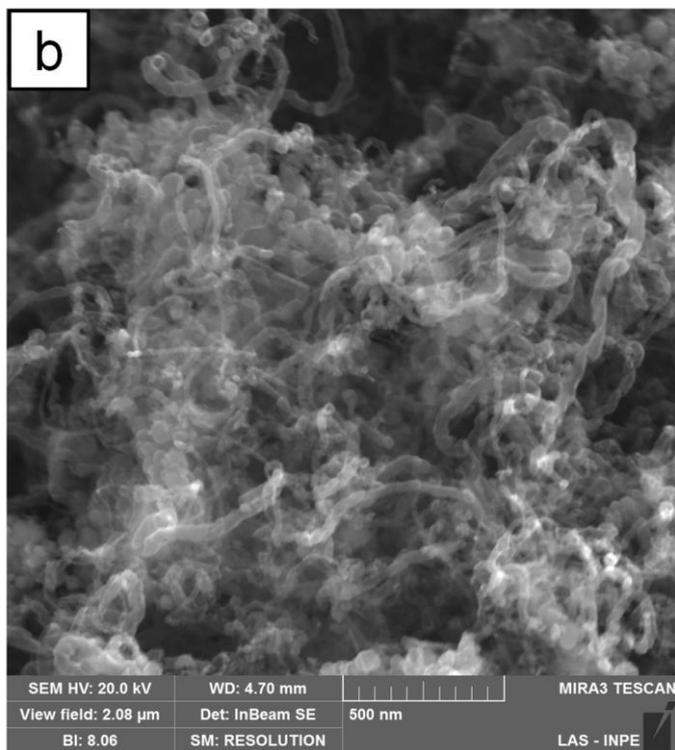
Apesar do melhor resultado obtido, nota-se ainda regiões com maior concentração de BDD, o que pode ser atribuído à concentração de pó de diamante na solução aquosa de KCl+ND.

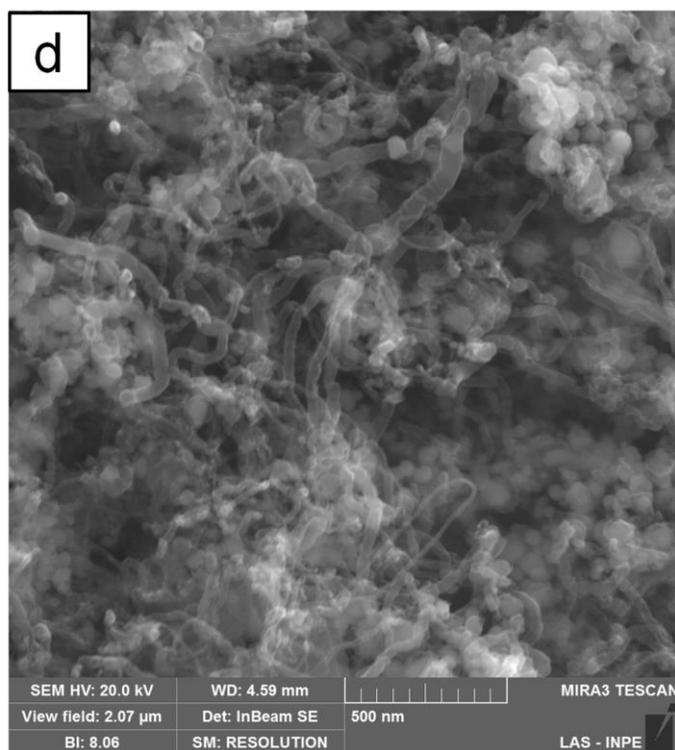
Para obter uma camada de nanodiamante mais fina possível, sobre cada CNT, foi realizada a diluição de 100 vezes em relação à solução originalmente proposta por Liu et al, como discutido na seção experimental do presente trabalho. Após a diluição foram realizados crescimentos de BDD poroso. Na Fig. 5.1.13 são mostradas imagens do resultado obtido após essa abordagem.

Através da comparação entre as Fig. 5.1.13 e Fig. 5.1.10 conclui-se que com a diluição da solução de semeadura um resultado satisfatório foi obtido.

Figura 5.1.13: Amostras obtidas através do método III após diluição da solução de semeadura em 100 vezes.





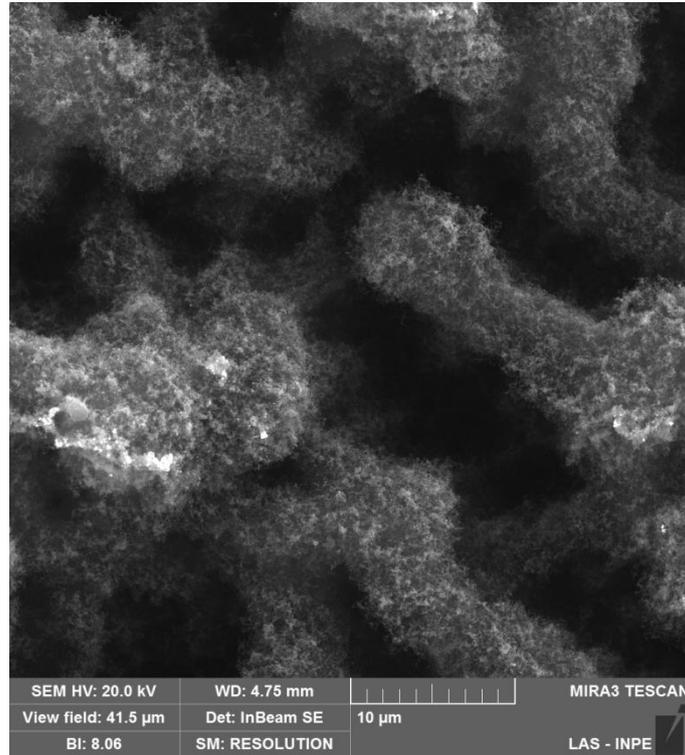


Amostras de BDD/CNT obtida pelo método III, após diluição da solução de sementeira em 100 vezes: (a) 10, (b) 20, (c) 30 e (d) 60 minutos de crescimento de BDD.

Fonte: Produção do autor.

As amostras apresentaram nanoestruturas próximas à dos nanotubos, em todos os tempos de crescimento de diamante realizados. Nota-se que, mesmo com tempo de crescimento de BDD de 60 minutos, o filme não adquiriu espessura suficiente para preencher totalmente os espaços vazios entre todos os CNTs, como ocorreu nos dois primeiros métodos. Na Fig. 5.1.14 é possível observar que o nanocompósito apresenta distribuição homogênea, com poucas áreas de alta concentração de BDD.

Figura 5.1.14: Estrutura do BDD/CNT em micro-escala.



Fonte: Produção do autor.

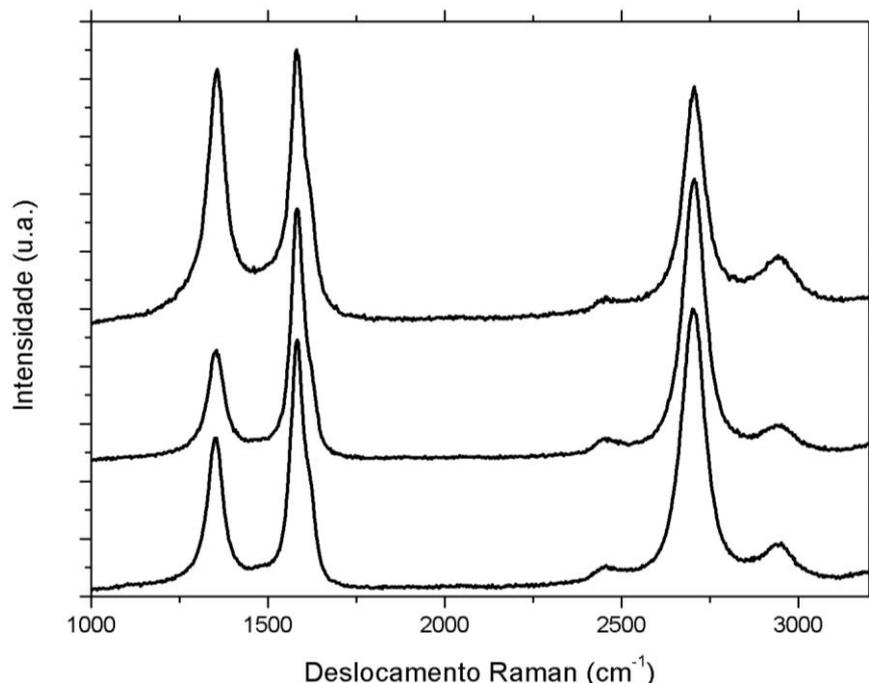
5.2. Análises por espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos nanotubos, após as etapas de crescimento e funcionalização, são apresentados na Fig. 5.2.1. Na comparação entre o espectro dos CNTs que foram imersos na solução de PDDA (Fig. 5.2.1b) e o dos CNTs sem tratamento (Fig. 5.2.1a), é possível concluir que a funcionalização não provoca nenhuma alteração estrutural, ocorrendo apenas a adsorção da camada de polímero sobre a superfície de nanotubos.

Já no tratamento por plasma de oxigênio (Fig. 5.2.1c), observa-se um aumento da banda em 1350 cm^{-1} (banda D) relativo à banda em 1580 cm^{-1} (banda G), que de acordo com Ramos et al (31) é um comportamento característico deste tratamento. O surgimento de uma banda em torno 1500 cm^{-1} é atribuído à terminação de oxigênio na superfície dos nanotubos. Na segunda ordem, a não

ocorrência de aumento da banda G' depois do tratamento a plasma sugere que não houve alteração no ordenamento em menor escala, evidenciando a não esfoliação dos nanotubos em folhas de grafeno.

Figura 5.2.1: Espectro de espalhamento Raman das amostras de CNTs



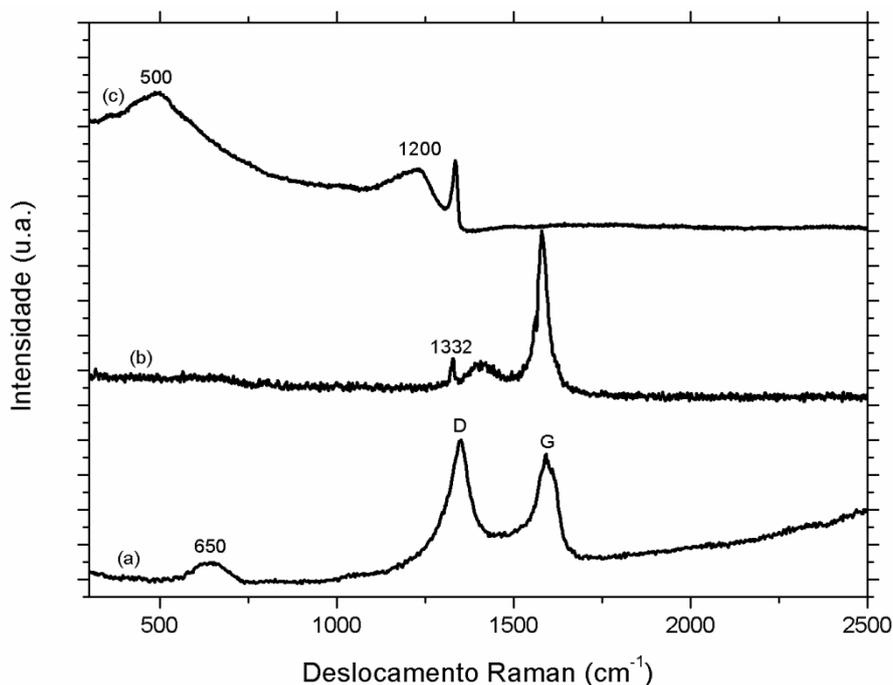
Espectro Raman de amostras de CNTs: Como crescidos (a), funcionalizados por PDDA (b) e funcionalizados por plasma de O₂ (c).

Fonte: Produção do autor.

A Fig. 5.2.2 mostra os espectros de filmes de BDD obtidos neste trabalho. O espectro do filme de BDD crescido sobre os nanotubos, adquirido com laser de 514 nm de comprimento de onda, não apresenta o pico característico de diamantes em 1332 cm⁻¹, o que se deve à grande intensidade da banda D dos nanotubos de carbono e do curto tempo de crescimento do filme de BDD. No entanto, em cerca de 1050 cm⁻¹ pode-se observar uma banda de menor intensidade, típica de filmes de diamante nanocristalino. O aparecimento de uma forte luminescência a partir de 1680 cm⁻¹ pode ser atribuído à presença

do diamante dopado na superfície dos nanotubos de carbono. Além disso, observa-se o aparecimento de uma banda em torno de 650 cm^{-1} , a qual não pode ser atribuída diretamente aos modos de vibração dos pares de boro (69), normalmente observada a cerca de 500 cm^{-1} .

Figura 5.2.2: Espectro Raman de BDD.

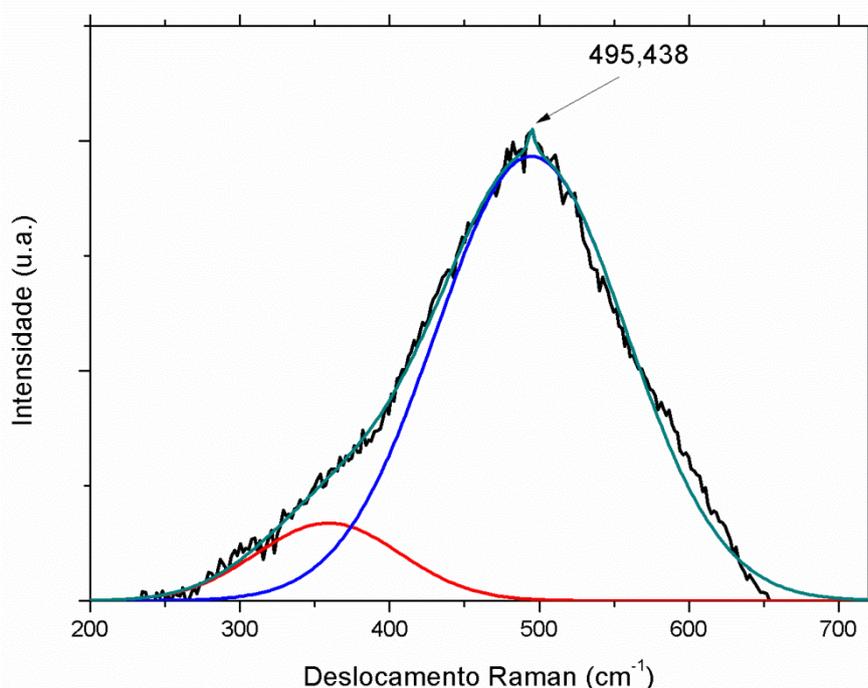


Fonte: Produção do autor.

O espectro da Fig. 5.2.2c foi adquirido a partir de BDD crescido sobre silício no mesmo reator e em condições idênticas às utilizadas para o crescimento de BDD no CNT. Este apresenta as bandas típicas em 500 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , quando usado laser com 514 nm . Mesmo a banda em 650 cm^{-1} não podendo ser atribuída diretamente aos pares de boro, provavelmente está relacionada a dopagem com boro, visto que esta sempre aparece, mesmo para crescimentos de curta duração (10 minutos).

A Fig. 5.2.2b mostra o espectro do compósito BDD-CNT coletado com laser de 325 nm de comprimento de onda. Este espectro Raman na faixa do UV é instrutivo, pois as intensidades das bandas de dupla ressonância características do carbono sp² e as bandas relacionadas à dopagem com boro (1200 cm⁻¹ e 500 ou 650 cm⁻¹) diminuem consideravelmente de intensidade. Além disso, a banda D é deslocada para valores mais elevados, o que permite a observação do pico de diamante em 1332 cm⁻¹ (Fig. 5.2.2b).

Figura 5.2.3: Deconvolução da banda em 500 cm⁻¹.



Fonte: Produção do autor.

Para determinar o nível de dopagem com boro, foi usado o espectro do filme crescido sobre silício. O pico de 500 cm⁻¹ no espectro do BDD crescido sobre silício foi ajustado, com uma combinação de formas de linha Gaussiana e Lorentziana, onde existe uma relação entre o número de onda, ω , da

componente Lorentziana e com a concentração de boro nos filmes. Esta relação obedece à equação 5.2.1 (81)(82):

$$B/\text{cm}^{-3} = 8,44 \times 10^{30} * e^{(-0,048\omega)} \quad (5.2.1)$$

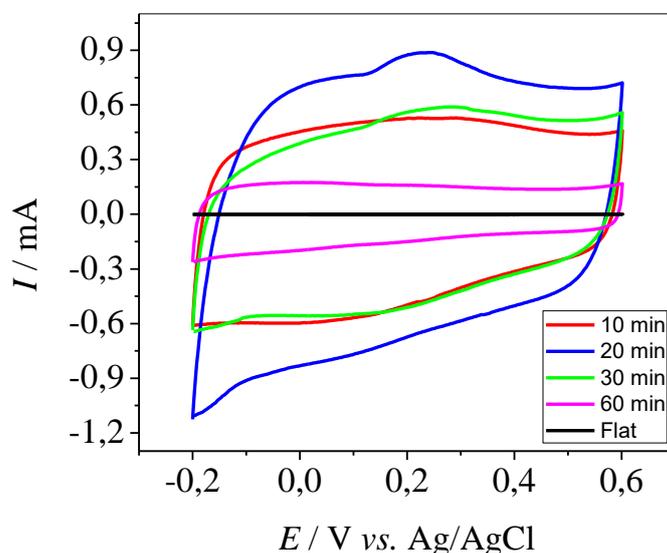
Foram realizados ajustes na curva em 500 cm^{-1} do espectro do filme de BDD sobre silício como mostrado na Fig. 4.2.3. O valor do ω correspondente à componente Lorentziana foi 495 cm^{-1} . A concentração de boro estimada para o filme foi de 4×10^{20} átomos de boro/ cm^3 .

5.3. Análises eletroquímicas

A modificação da superfície proporcionada pelo tratamento com plasma de oxigênio e posterior semeadura com solução a base de KCl proporcionou ao filme de BDD poroso uma maior área superficial, possibilitando sua aplicação em eletroquímica.

Inicialmente foi feita a voltametria cíclica (Fig. 5.3.1) para os filmes com a camada de BDD crescida em diferentes tempos e para o BDD flat, usando KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte.

Figura 5.3.1: Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de BDD poroso e BDD flat em KCl 0,1 mol L⁻¹.

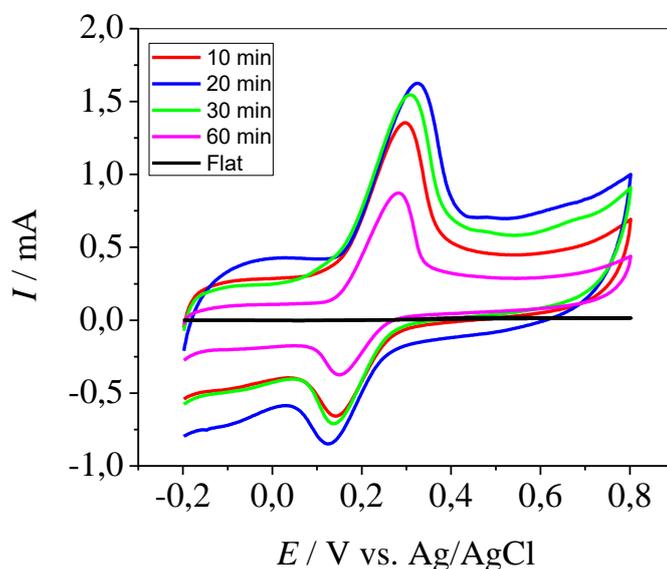


Fonte: Obtido em parceria com o grupo LABBES.

É possível observar na Fig. 5.3.1, que a corrente capacitiva obtida para os eletrodos BDD poroso foi bastante superior quando comparada à corrente capacitiva obtida para o eletrodo BDD flat, resultado da maior área superficial. E ainda, considerando as amostras de 20 minutos, 30 minutos e 60 minutos de deposição de BDD, a corrente capacitiva primeiro cresce e depois diminui com o aumento do tempo de crescimento do filme, comportamento também descrito por Hébert et al. (4). No caso da amostra com 10 minutos de deposição de BDD, a corrente capacitiva comparável à da amostra com 30 minutos pode ser justificada devido ao fato do filme de BDD sobre os CNTs não ter adquirido espessura suficiente para promover grande área de contato eletrodo-eletrólito.

Em seguida, o comportamento dos diferentes eletrodos foi avaliado em solução contendo dopamina ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) em tampão fosfato pH (Potencial Hidrogeniônico) = 7, Fig. 5.3.2.

Figura 5.3.2: Voltamogramas cíclicos contendo dopamina ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato pH= 7 (sem desconto de branco).



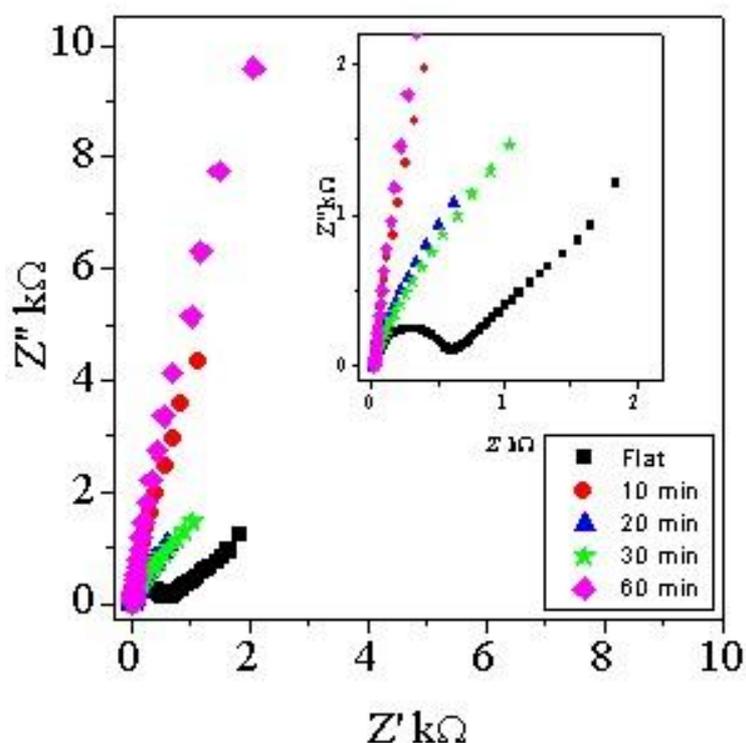
Fonte: Obtido em parceria com o grupo LABBES.

Observando os voltamogramas apresentados na Fig. 5.3.2, nota-se um aumento de sinal analítico para os eletrodos 10, 20 e 30 minutos de deposição de BDD, em relação aos resultados obtidos com a solução de branco. Tal fato pode ser justificado pelas propriedades apresentadas pelo nanocompósito, as quais variam entre as altas taxas de transferência de elétrons dos eletrodos de nanotubos de carbono e a estabilidade química e física da camada de BDD. Os sinais analíticos dos eletrodos porosos foram superiores quando comparados ao eletrodo de BDD flat.

Porém, novamente foi possível observar a diferença na corrente capacitiva entre os eletrodos porosos e o flat. O eletrodo com filme de diamante crescido por 60 minutos não apresentou melhora no sinal analítico. Além disso, este eletrodo exibiu uma menor corrente capacitiva, resultado concordante com a discussão da Fig. 5.3.1

O comportamento eletroquímico dos eletrodos de BDD poroso foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), utilizando-se, novamente, a sonda eletroquímica $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ e solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte.

Figura 5.3.3: Gráficos de Nyquist obtidos para os diferentes eletrodos de impedância imaginária vs. impedância real para $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ e solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



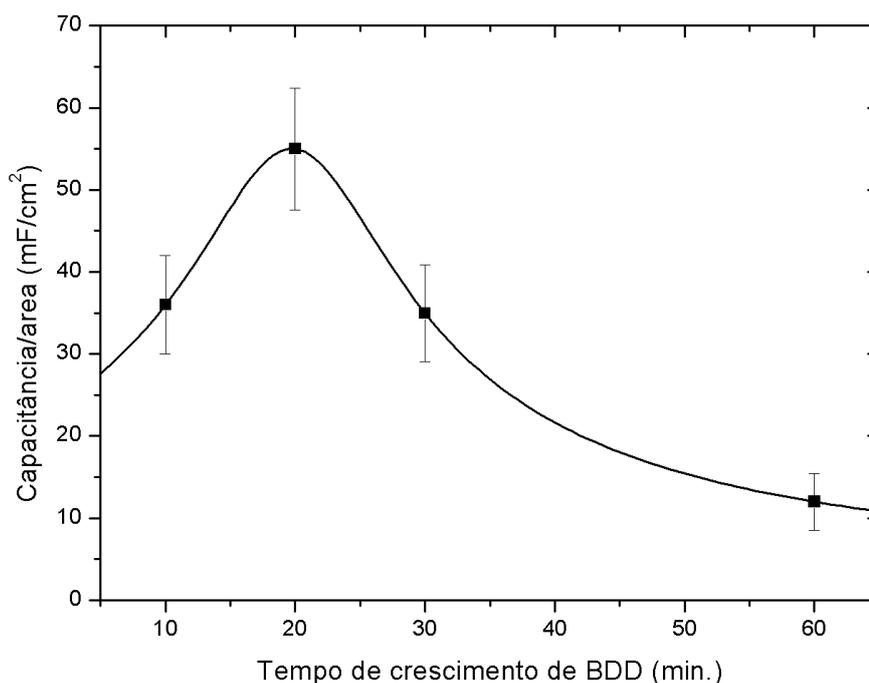
Fonte: Obtido em parceria com o grupo LABBES.

O gráfico Nyquist (Fig. 5.3.3), geralmente, incluem duas regiões distintas, uma semicircular em frequências mais altas, onde o diâmetro do semicírculo está relacionado com a resistência à transferência de elétrons, e uma região linear em frequências mais baixas relacionadas com processos controlados por difusão. A plotagem de Nyquist registrada para os eletrodos de BDD poroso é praticamente linear durante toda a gama de frequências estudadas,

mostrando que os nanocompósitos apresentam alta capacidade de transferência de elétrons em relação ao eletrodo de BDD flat, e o processo da sonda redox foi controlado por difusão.

A capacitância dos eletrodos foi calculada a partir da integral da curva obtida através da análise de voltametria cíclica em KCl 0,1 mol L⁻¹. A capacitância por unidade de área (Faraday por centímetro quadrado–F/cm²) consiste na área sob a região positiva da curva do voltamograma. Na Fig. 5.3.4 é apresentado o gráfico da capacitância por área vs o tempo de deposição de BDD sobre CNTs.

Figura 5.3.4: Capacitância vs tempo de deposição de BDD sobre CNTs.



Fonte: Produção do autor.

Como pode ser observado através da análise do gráfico da Fig. 5.3.4 que a capacitância atinge o valor máximo para o filme com 20 minutos de deposição

de BDD. A amostra com 10 minutos provavelmente não apresenta quantidade de diamante suficiente, sendo então a área de contato entre o analíto e o eletrodo menor quando comparada à amostra com 20 minutos de deposição de BDD. Na medida em que aumentamos o tempo de crescimento provavelmente o filme de BDD adquire espessura suficiente para preencher os espaços entre alguns nanotubos reduzindo a área de contato analíto/eletrodo. Esse comportamento explica a redução da capacitância nas amostras com tempo de deposição de BDD de 30 e 60 minutos.

O valor da capacitância para a amostra de 20 minutos de deposição de BDD foi de $54,1 \text{ mF/cm}^2$ enquanto que para o eletrodo de BDD flat foi de $17,4 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$. Logo o nanocompósito apresenta capacitância 3000 vezes maior que a do BDD flat. Assumindo que a capacitância é diretamente proporcional a área superficial do eletrodo a grande diferença entre os valores da capacitância obtidos para os eletrodos de BDD poroso e BDD flat mostra quão maior é a área superficial do nanocompósito.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Através das imagens de MEV, conclui-se que as abordagens utilizadas inviabilizam o uso de CNTs verticalmente alinhados, uma vez que foi mostrado que estes perdem o ordenamento e passam a formar feixes, após o contato com as soluções aquosas de semeadura e/ou de funcionalização. Foi mostrado ainda que estes feixes influenciam diretamente na morfologia do filme de BDD, reduzindo a porosidade.

A maior porosidade observada nas amostras crescidas na ausência de ferro na segunda etapa de crescimento dos CNTs pode ser atribuída à dois fatores: à influência do ferro na taxa de crescimento de diamante e/ou ao efeito de ramificação, o qual aumenta a densidade de nanotubos.

Os resultados de MEV apresentados neste trabalho mostram que o uso dos polímeros PDDA e PSS, no processamento camada por camada em substratos de nanotubos de carbono, não é eficaz quando se deseja uma cobertura individual com filme de diamante de baixa espessura. Além disso, a pirólise dos polímeros, provocada pelas altas temperaturas do processo CVD, pode ter provocado a degradação dos nanotubos de carbono sob o filme de diamante. No entanto, para aplicações em que se deseja obter filmes de porosidade elevada, mas sem preservação da morfologia dos CNTs, é possível a aplicação dos polímeros aqui citados, visto que o uso destes nas duas etapas (método I) ou em apenas uma etapa do processo (método II), resulta em taxas mais altas de crescimento de diamante.

Na comparação entre os métodos empregados, pode-se concluir que a funcionalização via plasma de oxigênio associada à semeadura usando solução aquosa de KCl e nanopartículas de diamante proporciona ao filme de BDD poroso morfologia próxima à dos CNTs, o que faz com que o nanocompósito apresente propriedades intermediárias, entre o BDD e os CNTs, sendo este um dos objetivos principais deste trabalho.

O sucesso da deposição de diamante sobre os nanotubos foi comprovado através da técnica de espectroscopia Raman, em que, ao usar laser com excitação em 325 nm, foi possível observar o pico característico em 1332 cm^{-1} . Para comprovar a dopagem com boro foi necessário o estudo do filme crescido sobre silício e com tempo de deposição maior (5 horas), já que nos espectros extraídos das amostras de BDD-CNTs, os tempos de crescimento curtos e a intensidade das bandas D e G dos nanotubos impossibilitavam a observação das bandas características em 500 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .

Ao preservar a estrutura dos nanotubos, o método III proporcionou ao nanocompósito área superficial bastante superior, quando comparado ao eletrodo de BDD flat. Esse resultado foi confirmado através do cálculo da capacitância, sendo o valor da capacitância obtido para a amostra de BDD/CNTs 3000 vezes maior que o da amostra de BDD flat. Ademais, o material apresentou resposta satisfatória nas análises eletroquímicas, mesmo em tempos de crescimento de BDD curtos (10 minutos), sendo, portanto, promissor para aplicações na área de eletroquímica, na qual são necessárias elevadas sensibilidade e estabilidade física e química.

Em trabalhos futuros pretende-se caracterizar melhor este material, uma vez que é necessário conhecer as propriedades mecânicas do nanocompósito. Novas abordagens serão buscadas para a obtenção do nanocompósito visando o uso de VACNTs como substrato. Os estudos eletroquímicos terão continuidade em parceria com o grupo LBBES, buscando obter novas aplicações deste material como eletrodo. Além disso, objetiva-se estudar a aplicação deste material em sistemas microfluídicos para coleta de água de atmosfera úmida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ZANIN, H.; MAY, P.W.; et al. Porous Boron-Doped Diamond/Carbon Nanotube Electrodes. **American Chemical Society: Applied Material and Interfaces**, v. 6, n. 2, p. 990–995, 2014.
- (2) ZOU, Y.; MAY, P.W.; et al. Field emission from diamond-coated multiwalled carbon nanotube “ teepee ” structures. **Applied Physics**, v. 044903, n. 2012, p. 16–21, 2012.
- (3) PIRET, G.; HÉBERT, C.; et al. 3D-nanostructured boron-doped diamond for microelectrode array neural interfacing. **Biomaterials**, v. 53, p. 173–83, 2015.
- 4 HÉBERT, C.; MAZELLIER, J.P.; et al. Boosting the electrochemical properties of diamond electrodes using carbon nanotube scaffolds. **Carbon**, v. 71, p. 27–33, 2014.
- 5 VENDRUSCULLO, B. O. **Estudo de dinâmica molecular da transição de fase estrutural de nanotubos de carbono sob pressão hidrostática**. 2012. 64p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.
- (6) SAITO, E. **Eletrodos de nanotubos de carbono verticalmente alinhados esfoliados por plasma de oxigênio**. 2014. 150 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2014. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP5W34M/3GBGECs>>. Acesso em: 29 mar. 2016.
- (7) RAMOS, S. C. **Controle da molhabilidade de nanotubos de carbono verticalmente alinhados**. 2011. 184 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3ASLRE8>>. Acesso em: 29 mar. 2016.
- (8) IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Letters to Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.
- (9) LEBRÃO, G.W. Processamento e caracterização de material compósito polimérico obtido com nanotubo de carbono funcionalizado guilherme wolf. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, p. 160, 2013.
- (10) ANTUNES, E. F. **Estudo de nanotubos de carbono como fonte de elétron na geração de plasmas**. 2006. 193 p. (INPE-14658-TDI/1214). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto

Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2006. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/02.15.17.21>>. Acesso em: 29 mar. 2016.

(11) ROMERO, J.G.V. **Síntese de fulerenos (C60 e C70) e nanotubos de carbono de parede simples em plasma de hélio, e sua caracterização por IV, UV, DRX, adsorção de gases, espectroscopia Raman, MEV e MET.** 2002. 157 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

(12) HAMADA, N.; SAWADA, S.; et al. New one-dimensional conductors: 76 Graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 10, p. 1579–1581, 1992.

(13) FERREIRA, O.P. Nanotubos de carbono: preparação e caracterização. **Instituto de Química**, n. Figura 1, p. 38, 2004.

(14) HERBST, M.H. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 986–992, 2004.

(15) SILVA, T.A.; ZANIN, H.; et al. Electrochemical behaviour of vertically aligned carbon nanotubes and graphene oxide nanocomposite as electrode material. **Electrochimica Acta**, v. 119, p. 114–119, 2014.

(16) RIBEIRO, H. **Purificação de nanotubos de carbono produzidos pelo método de descarga em arco elétrico.** 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia dos Materiais) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, MG, 2008.

(17) GONÇALVES, R.D. **Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos e nanofitas bxcynz: um estudo por princípios.** 2013. 86 p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

(18) THESS, A.; LEE, R.; et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. **Science**, v. 273, p. 483–487, 1996.

(19) EDWARDS, E.R.; ANTUNES, E.F.; et al. Evaluation of residual iron in carbon nanotubes purified by acid treatments. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 2, p. 641–648, 2011.

(20) GU, Z.; PENG, H.; et al. Cutting single-wall carbon nanotubes through fluorination. **Nano Letters**, v. 2, p. 1009–1013, 2002.

(21) ENDO, M.; TAKEUCHI, K.; et al. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 54, n. 12, p. 1841–1848, 1993.

(22) QIN, L.C.; ZHOU, D.; et al. Growing carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 1998, p. 3437–3439, 1998.

(23) ANTUNES, E.F.; RESENDE, V.G. DE; et al. Analyses of residual iron in carbon nanotubes produced by camphor/ferrocene pyrolysis and purified by high temperature annealing. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 18, p. 8038–8043, 2011.

(24) RIBEIRO, L. D. **Aplicação de nanotubos de carbono verticalmente alinhados em membranas de separação entre água e óleo**. 2013. 129 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3E9NUHP>>. Acesso em: 29 mar. 2016.

(25) RESENDE, V.G. DE; ANTUNES, E.F.; et al. Growth of carbon nanotube forests on carbon fibers with an amorphous silicon interface. **Carbon**, v. 48, n. 12, p. 3655–3658, 2010.

(26) LEE, C.J.; KIM, D.W.; et al. Synthesis of uniformly distributed carbon nanotubes on a large area of Si substrates by thermal chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 12, p. 1721–1723, 1999.

(27) DAI, H. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1035–1044, 2002.

(28) KONG, J.; CASSELL, A.M.; et al. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 292, n. 4-6, p. 567–574, 1998.

(29) GAN, B.; AHN, J.; et al. Branching carbon nanotubes deposited in HFCVD system. **Diamond and Related Materials**, v. 9, p. 897–900, 2000.

(30) SINNOTT, S.B.; ANDREWS, R. et al. Carbon nanotubes: synthesis, properties, and applications carbon nanotubes: synthesis, properties, and applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 26, n. October 2012, p. 37–41, 2010.

(31) RAMOS, S.C.; LOBO, A. O. et al. Influence of polar groups on the wetting properties of vertically aligned multiwalled carbon nanotube surfaces. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 130, n. 4-6, p. 1061–1069, 2011.

- (32) DIETZ, C.; RYKACZEWSKI, K. et al. Visualization of droplet departure on a superhydrophobic surface and implications to heat transfer enhancement during dropwise condensation visualization of droplet departure on a superhydrophobic surface and implications to heat transfer enhancement duri. **Applied Physics Letters**, v. 033104, n. 2010, p. 033104, 2015.
- (33) DIETZ, C.; RYKACZEWSKI, K.; et al. Visualization of droplet departure on a superhydrophobic surface and implications to heat transfer enhancement during dropwise condensation. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 3, p. 033104, 2010.
- (34) XI, W.; QIAO, Z.; et al. The preparation of lotus-like super-hydrophobic copper surfaces by electroplating. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 9, p. 4836–4839, 2009.
- (35) BURKARTER, E. Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno. 2010. 138p. Tese (Doutorado em Física_ Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010. Disponível em: http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/24777/tese_Ezequiel_Burkarter.pdf.
- (36) NURIEL, S.; LIU, L.; et al. Direct measurement of multiwall nanotube surface tension. **Chemical Physics Letters**, v. 404, n. 4-6, p. 263–266, 2005.
- (37) HUESO, J.L.; ESPINÓS, J.P.; et al. XPS investigation of the reaction of 78 carbon with NO, O₂, N₂ and H₂O plasmas. **Carbon**, v. 45, n. 1, p. 89–96, 2007.
- (38) HAMON, M. A; NIYOGI, S.; et al. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Accounts of chemical research**, v. 35, n. 12, p. 1105–1113, 2002.
- (39) LOBO, A.O.; RAMOS, S.C.; et al. Fast functionalization of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes using oxygen plasma. **Materials Letters**, v. 70, p. 89–93, 2012.
- (40) GOODING, J.J.; CHOU, A.; et al. The effects of the lengths and orientations of single-walled carbon nanotubes on the electrochemistry of nanotube-modified electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 7, p. 1677–1683, 2007.
- (41) JI, X.; BANKS, C.E.; et al. The electrochemical oxidation of ammonia at boron-doped diamond electrodes exhibits analytically useful signals in aqueous solutions. **The Analyst**, v. 130, n. 10, p. 1345–7, 2005.

- (42) BRITTO, P.J.; SANTHANAM, K.S. V; et al. Improved charge transfer at carbon nanotube electrodes. **Advanced Materials**, v. 11, n. 2, p. 154–157, 1999.
- (43) BEKOU, S.; MATTIA, D. Wetting of nanotubes. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, n. 4, p. 259–265, 2011.
- (44) GRAUSOVA, L.; BACAKOVA, L.; et al. Diamond & Related Materials Molecular markers of adhesion , maturation and immune activation of human osteoblast-like MG 63 cells on nanocrystalline diamond films. **Diamond & Related Materials**, v. 18, n. 2-3, p. 258–263, 2009.
- (45) VANHOVE, E.; SANOIT, J. DE; et al. Stability of H-terminated BDD electrodes: an insight into the influence of the surface preparation. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 204, n. 9, p. 2931–2939, 2007.
- (46) NEBEL, C.E.; YANG, N.; et al. Quantized electronic properties of diamond. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 1, p. 013712, 2008.
- (47) YUGO, S.; KANAI, T.; et al. Effects of hydrogen plasma on the diamond nucleation by chemical vapour deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 1, p. 929–932, 1992.
- (48) DAENEN, M.; WILLIAMS, O.A.; et al. Seeding, growth and characterization of nanocrystalline diamond films on various substrates. **Physica Status Solidi (a)**, v. 203, n. 12, p. 3005–3010, 2006.
- (49) VUL', A. Y.; GOLUBEV, V.G.; et al. Diamond films: initial CVD growth stage using nanodiamonds as nucleation centers. **Technical Physics Letters**, v. 28, n. 9, p. 787–789, 2002. 79
- (50) YARA, T.; MAKITA, H.; et al. Low-Temperature fabrication of diamond films with nanocrystal seeding. **Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters**, v. 34, n. 3A, p. L312–L315, 1995.
- (51) CAMPOS, R.A.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; et al. Development of nanocrystalline diamond windows for application in synchrotron beamlines. **Vacuum**, v. 89, p. 21–25, 2013.
- (52) KRUEGER, A. Diamond nanoparticles: jewels for chemistry and physics. **Advanced Materials**, v. 20, n. 12, p. 2445–2449, 2008.
- (53) SHENDEROVA, O.A.; ZHIRNOV, V. V.; et al. Carbon nanostructures. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 27, n. 3-4, p. 227–356, 2002.

- (54) DANILENKO, V. V. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. **Physics of the Solid State**, v. 46, n. 4, p. 595–599, 2004.
- (55) KHARISOV, B.I.; KHARISSOVA, O. V; et al. Synthesis techniques, properties, and applications of nanodiamonds. **Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 84–101, 2010.
- (56) CAMPOS, R. A. **Desenvolvimento de janelas de diamante micro e nanocristalino para aplicação em linhas de luz síncrotron**. 2013. 120 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DFAKJE>>. Acesso em: 29 mar. 2016.
- (57) DOLMATOV, V.Y. Detonation nanodiamonds in oils and lubricants. **Journal of Superhard Materials**, v. 32, n. 1, p. 14–20, 2010.
- (58) LIANG, Y.; MEINHARDT, T.; et al. Deagglomeration and surface modification of thermally annealed nanoscale diamond. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, n. 1, p. 23–30, 2011.
- (59) KRÜGER, A.; KATAOKA, F.; et al. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration. **Carbon**, v. 43, n. 8, p. 1722–1730, 2005.
- (60) LIU, X.; YU, T.; et al. Enhanced diamond nucleation on copper substrates by employing an electrostatic self-assembly seeding process with modified nanodiamond particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 412, p. 82–89, 2012.
- (61) MAITRA, U.; GOMATHI, A.; et al. Covalent and noncovalent functionalisation and solubilisation of nanodiamond. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 3, n. 4, p. 271–278, 2008.
- (62) PICHOT, V.; COMET, M.; et al. An efficient purification method for 80 detonation nanodiamonds. **Diamond and Related Materials**, v. 17, n. 1, p. 13–22, 2008.
- (63) KRÜGER, A.; LIANG, Y.; et al. Surface functionalisation of detonation diamond suitable for biological applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 24, p. 2322, 2006.

- (64) WILLIAMS, O.A.; DOUHÉRET, O.; et al. Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond. **Chemical Physics Letters**, v. 445, n. 4–6, p. 255–258, 2007.
- (65) FOX, N.A.; YOUH, M.J.; et al. Properties of electron field emitters prepared by selected area deposition of CVD diamond carbon films. **Diamond Relat. Mater.**, v. 9, n. 3-6, p. 1263–1269, 2000.
- (66) GIRARD, H.A.; PERRUCHAS, S.; et al. Electrostatic grafting of diamond nanoparticles: a versatile route to nanocrystalline diamond thin films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, n. 12, p. 2738–2746, 2009.
- (67) LIU, Y.; KHABASHESKU, V.N.; et al. Fluorinated nanodiamond as a wet chemistry precursor for diamond coatings covalently bonded to glass surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 11, p. 3712–3713, 2005.
- (68) MAY, P.W. Diamond thin films: a 21st-century material. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 358, n. 1766, p. 473–495, 2000.
- (69) BALMER, R.S.; FRIEL, I.; et al. Unlocking diamond's potential as an electronic material. **Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences**, v. 366, n. 1863, p. 251–265, 2008.
- (70) KRAFT, A. Doped diamond: a compact review on a new, versalite electrode material. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 2, p. 355–385, 2007.
- (71) MIGLIORINI, F. L. **Crescimento de diamante dopado sobre titânio com variação controlada de boro e de carbono com hibridização sp² e sp³ como eletrodos de alto desempenho aplicados em tratamento de águas.** 2015. 148 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2015.
- (72) MENGUI, U.A.; CAMPOS, R.A.; et al. Combined effect of nitrogen doping and nanosteps on microcrystalline diamond films for improvement of field emission. **Applied Surface Science**, v. 334, p. 222–226, 2015.
- (73) HUPERT, M.; MUCK, A.; et al. Conductive diamond thin-films in electrochemistry. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 10-11, p. 1940–81 1949, 2003.

- (74) SHEREHIY, A.; DUMPALA, S.; et al. Thermionic emission properties and the work function determination of arrays of conical carbon nanotubes. **Diamond and Related Materials**, v. 34, p. 1–8, 2013.
- (75) MANKELEVICH, Y.A.; ASHFOLD, M.N.R.; et al. Boron doping: B/H/C/O gas-phase chemistry; H atom density dependences on pressure and wire temperature; puzzles regarding the gas-surface mechanism. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 14, p. 4421–4425, 2011.
- (76) LATTO, M.N.; RILEY, D.J.J.; et al. Impedance studies of boron-doped CVD diamond electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 9, p. 1181–1183, 2000.
- (77) ROSOLEN, J.M.; TRONTO, S.; et al. Electron field emission from composite electrodes of carbon nanotubes-boron-doped diamond and carbon felts. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 8, p. 083116, 2006.
- (78) HÉBERT, C.; RUFFINATTO, S.; et al. A composite material made of carbon nanotubes partially embedded in a nanocrystalline diamond film. **Carbon**, v. 52, p. 408–417, 2013.
- (79) CARDOSO, L.D.R.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; et al. Control of the Length and Density of Carbon Nanotubes Grown on Carbon Fiber for Composites Reinforcement. **MRS Proceedings**, v. 1752, p. mrsf14–1752–mm09–12, 2015.
- (80) ŌSAWA, E. Monodisperse single nanodiamond particulates. **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, n. 7, p. 1365–1379, 2008.
- (81) BERNARD, M.; DENEUVILLE, A.; et al. Non-destructive determination of the boron concentration of heavily doped metallic diamond thin films from Raman spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 13, n. 2, p. 282–286, 2004.
- (82) MAY, P.W.; LUDLOW, W.J.; et al. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 17, n. 2, p. 105–117, 2008.

APÊNDICE A: PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

Participações em congressos:

Pinheiro, R. A. **Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência- CBRAVIC 2015.**

Pôster apresentado em congresso internacional:

Pinheiro, R. A.; Lima, C. A.; Cardoso, L. D. R.; Trava-Airoldi, V. J.; Corat, E. J. Methods of obtaining porous diamond film doped with boron and nitrogen deposited on carbon nanotubos. **International Conference on Diamond and Carbon Materials.** 2015.

Artigo aceito para publicação em revista internacional:

Pinheiro, R. A.; Lima, C. A.; Cardoso, L. D. R.; Trava-Airoldi, V. J.; Corat, E. J. Methods of obtaining porous diamond film doped with boron and nitrogen deposited on carbon nanotubes. **Diamond and Related Materials.** 2015.